



Desenvolvimento de floater a partir de couro wet-blue

CRISTIANA MARINA TAVARES PEREIRA

Julho de 2018

Desenvolvimento de *floatter* a partir de couro *wet-blue*

Cristiana Marina Tavares Pereira

Julho de 2018

Orientação: António Alfredo Crispim Ribeiro (ISEP)

Sofia Dias (Empresa)

Agradecimentos

Em primeiro lugar, quero dirigir os meus agradecimentos a todos os que contribuíram para a realização deste trabalho. Agradeço à *Dias Ruivo – Curtumes e Produtos Industriais, LDA* e ao Engenheiro Manuel Dias pela oportunidade que me deram ao permitir a realização desta tese. O meu agradecimento à minha orientadora na empresa, Sofia Dias, que sempre se mostrou disponível em ajudar em tudo o que lhe fosse possível. Agradeço a Ana Dias, pela sua disponibilidade ao longo desta etapa e pela sua ajuda sempre que foi necessário. É muito importante, também, agradecer todo o apoio prestado por outros membros da empresa, que partilharam comigo o seu conhecimento e experiência, em especial o Encarregado Jorge, o Engenheiro Rui Dias, o Engenheiro Nuno Sousa e a Yelda.

Um agradecimento muito especial ao Doutor Alfredo Crispim, pelo seu acompanhamento, pela disponibilidade, pelo apoio sempre prestado e pela partilha do seu gosto por esta área que muito me ajudou.

Agradeço à minha família, por tudo que sempre fez por mim e por acreditar sempre nas minhas capacidades. Ao Ricardo Sousa, tenho de agradecer todo o apoio e por nunca me deixar duvidar do que sou capaz.

Aos meus amigos, agradeço todo o apoio. Um obrigado muito especial à minha companheira de estágio, Bárbara Barros, por ser uma amiga incansável e estar sempre pronta a ajudar-me.

Resumo

Esta dissertação foi realizada no âmbito da unidade curricular de Dissertação/Estágio, inserida no mestrado em Engenharia Química do Instituto Superior de Engenharia do Porto. O tema desta tese teve como principal objetivo o desenvolvimento de um *floatter* a partir da matéria-prima *wet-blue* e, como segundo objetivo, o desenvolvimento de um couro vegetal leve e macio.

Para obter o produto desejado, verificou-se ser necessário passar por um conjunto de fases, desde escolher a origem da matéria-prima até testar vários processos para a obtenção do couro pretendido, que deve ter características como maciez e leveza.

O desenvolvimento do *floatter* foi realizado a partir de matéria-prima do Líbano. A pele foi rachada a meio, rebaixada a 1,8-2,0 mm e, por fim, aparada. Inicialmente, foi testado um processo base a partir do qual se selecionou a enzima mais adequada para atingir o objetivo pretendido, a NewPro AX. Passou-se então ao estudo da quantidade de enzima a utilizar mais adequada. No entanto, verificou-se a necessidade de melhorar o processo base pelo que se passou a uma sequência de ensaios no sentido de encontrar um processo base mais adequado e uma sequência de operações mecânicas posteriores também adequada ao artigo de couro em questão, salientando-se nesta sequência o efeito da pregagem.

A partir do novo processo base escolhido e da sequência de operações mais indicada, passou-se definitivamente ao estudo da quantidade de enzima mais adequada tendo-se chegado ao valor ótimo de 0,5% de NewPro AX. A comparação entre esta enzima e uma outra protease, NewPro ABG, confirmou o maior potencial da NewPro AX.

Alguns trabalhos paralelos mostraram o potencial de uma neutralização intensa para a obtenção de um couro leve e macio.

Procedeu-se ainda à realização de testes físico-mecânicos que demonstraram a inexistência de problemas do couro desenvolvido, sendo que correspondia a todos os requisitos exigidos.

Passou-se então ao desenvolvimento de um couro vegetal macio, leve e batido. Tal desenvolvimento foi conseguido com sucesso a partir de uma pele piquelada. O recurso a uma enzima foi fundamental para tal facto, além da utilização dos princípios básicos utilizados para o desenvolvimento do *floatter*.

Palavras-chave: couro, floatter, enzimas, vegetal

Abstract

This dissertation is being carried out in the course unit of Dissertation / Internship, inserted in the master's degree in Chemical Engineering of the Instituto Superior de Engenharia do Porto. The main objective of this thesis was to develop a *floatter* from wet-blue, a second objective being the development of a light and soft vegetable leather.

In order to obtain the desired product, it is necessary to go through a set of phases, from choosing the source of the raw material to testing various methods for obtaining the desired leather, which should have characteristics such as softness and lightness.

The development of the *floatter* was made from the raw material of Lebanon, the skin was lowered to 1.8-2.0 mm, trimmed and divided in half. Initially, a base process was tested from which the most suitable enzyme to achieve the desired goal, NewPro AX, was selected. We then proceeded to study the amount of enzyme to be used most appropriately. However, it was found necessary to improve the basic process by proceeding to a sequence of tests in order to find a more suitable base process and a sequence of subsequent mechanical operations also suitable for the leather article in question, the effect of the nailing.

From the new base process chosen and the sequence of operations most indicated, the study of the most adequate amount of enzyme was carried out, reaching the optimal value of 0.5% of NewPro AX. The comparison between this enzyme and another protease, NewPro ABG, confirmed the greater potential of NewPro AX.

Some parallel work has shown the potential for intense neutralization to obtain soft, soft leather.

Physical-mechanical tests were also carried out, demonstrating the non-existence of developed leather problems, which corresponded to all the required requirements.

Then came the development of a soft, light and beaten vegetable leather. Such development was successfully achieved from a pickled skin. The use of an enzyme was essential for this, in addition to using the basic principles used for the development of the *floatter*.

Key-words: leather, floater, enzymes, vegetable

Índice

| | |
|--|-----------|
| Capítulo 1 - Introdução..... | 1 |
| 1.1 Enquadramento | 1 |
| 1.2 Dias Ruivo | 1 |
| 1.3 Organização | 2 |
| Capítulo 2 - Estado da arte | 3 |
| 2.1 História da indústria de curtumes | 3 |
| 2.2 Indústria de curtumes | 4 |
| 2.2.1 A pele..... | 4 |
| 2.2.2 Processo da Indústria de Curtumes | 7 |
| 2.2.2.1 Ribeira | 8 |
| 2.2.2.2 Curtume..... | 9 |
| 2.2.2.3 Divisão e Rebaixamento | 10 |
| 2.2.2.4 Tinturaria | 10 |
| 2.2.2.5 Secagem | 12 |
| 2.2.2.6 Acabamento | 12 |
| 2.3 Impacto ambiental na Indústria de curtumes | 13 |
| 2.4 Artigos de couro | 14 |
| 2.5 Importância das enzimas na indústria de curtumes | 14 |
| 2.6 <i>Floatter</i> | 16 |
| 2.7 Couro vegetal | 16 |
| Capítulo 3 - Trabalho desenvolvido..... | 17 |
| 3.1 Primeira fase de ensaios | 17 |
| 3.1.1 Escolha da enzima e condições de aplicação | 17 |
| 3.1.2 Escolha de um novo processo base..... | 17 |
| 3.2 Segunda fase de ensaios | 18 |
| 3.2.1 Ensaios com NewPro AX | 18 |
| 3.2.2 Ensaio com a comparação entre as duas enzimas | 18 |
| 3.2.3 Testes físico-mecânicos ao <i>floatter</i> | 18 |
| 3.3 Desenvolvimento de um artigo de base vegetal..... | 19 |
| Capítulo 4 - Resultados e discussão | 21 |
| 4.1 Primeira fase de ensaios | 21 |
| 4.1.1 Escolha da enzima e condições de aplicação | 22 |
| 4.1.2 Escolha de um novo processo base..... | 24 |
| 4.2 Segunda fase de ensaios | 26 |
| 4.2.1 Testes físico-mecânicos ao <i>floatter</i> | 29 |

| | |
|---|-----------|
| 4.3 Desenvolvimento de um artigo de couro de base vegetal..... | 33 |
| Capítulo 5 – Conclusões | 39 |
| Bibliografia | 41 |
| Anexos..... | 43 |
| Anexo A – Fichas técnicas das enzimas..... | 45 |
| Anexo A1 – Ficha técnica da enzima NewProABG | 45 |
| Anexo A2 – Ficha técnica da enzima NewProAX..... | 46 |
| Anexo A3 – Ficha de aplicação da enzima NewProAX | 47 |
| Anexo B – Escolha da enzima | 49 |
| Anexo B1 – Ensaio Padrão | 49 |
| Anexo B2 – Ensaio com a Enzima NewProABG | 50 |
| Anexo B3 – Ensaio com a Enzima NewProAX | 51 |
| Anexo C – Escolha da percentagem da enzima | 53 |
| Anexo C1 – Ensaio com 0,5 % da enzima NewProAX | 53 |
| Anexo C2 – Ensaio com 0,5 % da Enzima NewProAX..... | 54 |
| Anexo C3 – Ensaio com 1 % da Enzima NewProAX..... | 55 |
| Anexo C4 – Ensaio com 1,5% da Enzima NewProAX..... | 56 |
| Anexo D – Escolha de um novo método padrão | 57 |
| Anexo D1 – Ensaio Padrão I | 57 |
| Anexo D2 – Ensaio Padrão II | 58 |
| Anexo D3 – Ensaio Padrão III | 59 |
| Anexo D4 – Ensaio Padrão IV..... | 60 |
| Anexo D5 – Ensaio padrão V | 61 |
| Anexo E – Ensaio com a enzima escolhida | 63 |
| Anexo E1 – Ensaio com 0,25 % de NewProAX..... | 63 |
| Anexo E2 – Ensaio com 0,5 % de NewProAX..... | 64 |
| Anexo E3 – Ensaio com 1% de NewProAX..... | 65 |
| Anexo F – Ensaio com 0,5% da enzima NewProABG | 67 |
| Anexo G - Ensaio com a enzima Bemanol RS 325..... | 69 |
| Anexo H – Desenvolvimento de um couro vegetal..... | 71 |
| Anexo H1 - Transformação da 1º pele piquelada em <i>wet-white</i> | 71 |
| Anexo H2 – Desenvolvimento do couro vegetal I | 72 |
| Anexo H3 – Transformação da 2º pele piquelada em <i>wet-white</i> | 73 |
| Anexo H4 – Desenvolvimento do couro vegetal II | 74 |
| Anexo I – Valores de referência dos testes físico-mecânicos | 75 |
| Anexo J – Resultados do CTIC..... | 77 |
| Anexo J1 – Temperatura de Contração do 1º Couro Vegetal..... | 77 |

| | |
|--|----|
| Anexo J2 – Temperatura de Contração do 2º Couro Vegetal antes do Recurtume | 78 |
| Anexo J3 – Temperatura de Contração do 2º Couro Vegetal..... | 79 |

Índice de figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1.1 – Logótipo da empresa Dias Ruivo..... | 2 |
| Figura 1.2 – Empresa Dias Ruivo..... | 2 |
| Figura 2.1 – Primeira indumentária humana de couro, usada pelos guerreiros..... | 3 |
| Figura 2.2 – Constituição da pele..... | 5 |
| Figura 2.3 – Diferentes zonas da pele..... | 6 |
| Figura 2.4 – Esquema do processo de curtume..... | 7 |
| Figura 2.5 – Equipamento utilizado para as fases físico-químicas em meio aquoso do processo produtivo..... | 11 |
| Figura 2.6 – Entradas e saídas num processo de curtume..... | 13 |
| Figura 4.1 – Pele pregada..... | 26 |
| Figura 4.2 – Provete usado para calcular a densidade..... | 33 |
| Figura 4.3 – Fases da transformação da pele piquelada em wet-white..... | 34 |
| Figura 4.4 – Fases da transformação do wet-white até ao couro vegetal..... | 34 |
| Figura 4.5 – Couro vegetal pregado..... | 35 |
| Figura 4.6 – Marcas de oxidação no wet-white | 36 |
| Figura 4.7 – Pele depois da ação do ácido oxálico..... | 36 |

Índice de Tabelas

| | |
|---|----|
| Tabela 4.1 – Processo base de trabalho | 21 |
| Tabela 4.2 – Condições de aplicação das enzimas..... | 23 |
| Tabela 4.3 – Valores das densidades referentes aos líquidos utilizados | 25 |
| Tabela 4.4 – Observações das peles durante o batimento a seco..... | 27 |
| Tabela 4.5 – Medições feitas nas peles em wet-blue, antes do amaciamento, depois do amaciamento e no final..... | 27 |
| Tabela 4.6 – Valores de massa da pele e relação entre a massa e a área da mesma..... | 28 |
| Tabela 4.7 – Resultados referentes a solidez á luz..... | 29 |
| Tabela 4.8 – Resultados referentes ao teste de abrasão..... | 30 |
| Tabela 4.9 – Resultados referentes ao teste de resistência ao rasgo..... | 31 |
| Tabela 4.10 – Resultados referentes da fricção..... | 31 |
| Tabela 4.11 – Resultados referentes ao teste da resistência da flor (elastomero)..... | 32 |
| Tabela 4.12 – Valores referentes á densidade aparente..... | 33 |
| Tabela 4.13 – Valores referentes as medições no couro vegetal I e II..... | 37 |
| Tabela 4.14 – Temperaturas de contração de couro vegetal I, do couro vegetal II antes e depois do recurtume..... | 37 |

Capítulo 1 - Introdução

Neste capítulo aborda-se o enquadramento da dissertação, o tema e os principais objetivos, faz-se uma breve descrição da empresa e apresenta-se a organização do relatório.

1.1 Enquadramento

A presente dissertação surgiu no âmbito da unidade curricular de Dissertação/Estágio do Mestrado de Engenharia Química, ramo Qualidade, do Instituto Superior de Engenharia do Porto e é realizada na empresa Dias Ruivo. O principal objetivo é o desenvolvimento de um produto denominado por *floatter*, partindo da pele no estado de *wet-blue*. Este produto tem como principais características ser um couro macio, leve e batido, focado na marroquinaria. Um segundo objetivo é desenvolver um couro de base vegetal tipo floatter.

1.2 Dias Ruivo

A empresa Dias Ruivo fez os seus primeiros registos em 1936. Os registos da produção mais antiga são de 1941 e foram escritos por António Pereira Dias da Silva, pai dos atuais proprietários [1].

Os atuais proprietários assumiram a liderança em 1976, pertencem à segunda geração da família que é constituída por 3 irmãos, Manuel Dias, Emília Dias e Maria Dias [1].

Dias Ruivo está sediada em Avintes, produz peles de elevada qualidade e fiabilidade, destinadas ao calçado, à marroquinaria e aos estofos de mobiliário. A empresa marca presença assídua nas maiores feiras de moda e couro do mundo desde os anos 90 [1].

Cada vez é maior a procura de couros personalizados para a moda. Por isto, todos os dias ocorre a criação de uma enorme variedade de texturas e cores [1].

Uma das grandes apostas da Dias Ruivo é a investigação e desenvolvimento, contando para isto com a experimentação, perseverança e *feedback* dos clientes. Possui também um laboratório de testes físicos e químicos, que valida e garante a qualidade e fiabilidade dos seus artigos de couro [1].

A empresa Dias Ruivo, preocupa-se com o ambiente e com a importância de preservar a natureza. Todos os resíduos gerados são encaminhados para locais devidamente autorizados, existindo também uma monitorização das emissões gasosas e líquidas conforme o legislado [1].

O logótipo da empresa e a empresa Dias Ruivo estão representados nas **Figura 1.1 e 1.2**, respetivamente [1].



Figura 1.1 - Logótipo da empresa Dias Ruivo [1]



Figura 1.2- Empresa Dias Ruivo [1].

1.3 Organização

A organização deste relatório é dividida em cinco capítulos mais anexos. No primeiro capítulo, realiza-se uma apresentação do tema da dissertação, definem-se os principais objetivos e apresenta-se a empresa. No segundo capítulo, apresentam-se os conceitos teóricos necessários para o desenvolvimento do tema. No terceiro capítulo, apresenta-se o trabalho desenvolvido. No quarto capítulo, apresenta-se os resultados e respetiva discussão. Por último, no capítulo 5, apresenta-se as conclusões deste trabalho.

Capítulo 2 - Estado da arte

Neste capítulo abordam-se os conceitos teóricos necessários para o desenvolvimento deste projeto.

A indústria de curtumes consiste na transformação da pele animal em couro. Nesta indústria existem dois pontos de vista distintos, o ambiental e o ecológico. No decorrer desta transformação, são gerados efluentes líquidos e diversos resíduos sólidos que prejudicam o meio ambiente caso não sejam tratados adequadamente. Por outro lado, esta indústria reutiliza os resíduos da indústria da carne para produzir o couro, evitando que esta pele seja depositada noutros locais, causando, assim, outros problemas.

2.1 História da indústria de curtumes

O couro apareceu há mais de quatro mil anos A.C. Segundo pesquisas nos túmulos dos egípcios, foram encontradas vários produtos em pele tal como sandálias, por exemplo, o que demonstra a existência da arte de curtir desde há muito tempo. Na China, a fabricação de objetos em couro já era efetuada muito antes da era cristã. Os antigos hebreus, também usaram processos de curtimento [2,3].

O couro fazia parte da indumentária humana desde os primórdios da humanidade como o demonstra a utilização pelos guerreiros de roupas feitas de couro para sua proteção e para sua defesa, servindo como um escudo para proteger o corpo, como se apresenta na **Figura 2.1** [3].



Figura 2.1 - Primeira indumentária humana de couro, usada pelos guerreiros [3].

As primeiras unidades de manufatura em Portugal ocorreram no reinado de D. João V, durante o século XVIII. Contudo, a indústria propriamente dita só apareceu em meados do século XIX, após a revolução industrial em Inglaterra, que veio a mecanizar processos outrora manufaturados. As primeiras indústrias em Portugal surgiram na zona de Guimarães, Porto e Alcanena, nos séculos XVI e XVII. Na segunda metade do século XX, os problemas ambientais da indústria de curtumes levaram os especialistas a modificá-la de modo a serem menos poluidoras e a respeitar elevados padrões de qualidade ambiental [4].

Atualmente, a indústria de curtumes, apesar de não ocupar o lugar cimeiro de outrora, ainda tem um papel muito importante na vida da população humana. O couro é utilizado em diversas áreas, nomeadamente na moda (roupa, calçado, etc.), na tapeçaria, em acessórios (malas, cintos, etc.), estofos e outras [4].

Hoje em dia, esta indústria encontra-se por todo o país, mas tem a sua maior concentração na zona de Alcanena [4].

2.2 Indústria de curtumes

A indústria de curtumes transforma a pele animal, material natural, facilmente putrescível, em couro, material flexível, imputrescível e com estabilidade térmica. O couro pode ser direcionado para diversos setores industriais como, por exemplo, o calçado, o vestuário, a marroquinaria, estofos automóvel e estofos de mobiliário. A matéria-prima desta indústria é a pele animal, em geral de bovino, caprino e ovino.

2.2.1 A pele

A constituição da pele, na sua estrutura primária, consiste em cadeias de aminoácidos que originam a estrutura secundária em forma de hélice que vai interagir com outras cadeias através de ligações transversais. São estas interações que dão lugar a filamentos e fibras de colagénio, que é a proteína essencial da pele. Esta estrutura é responsável por importantes propriedades como uma grande resistência ao rasgamento e uma alta capacidade de absorção de água [5].

A pele é uma estrutura externa do corpo dos animais que exerce uma ação protetora do mesmo, cumprindo ainda outras funções como: regular a temperatura do corpo, eliminar substâncias indesejáveis, conter órgãos que facilitem a perceção das sensações, armazenar substâncias gordas e proteger o corpo da entrada de bactérias [6,7].

A estrutura histológica da pele é diferente de espécie para espécie, podendo mesmo diferir dentro da mesma espécie [6].

Na generalidade, consiste em três camadas principais [5,6]:

- Epiderme – esta camada é destruída durante a fase da depilação. O sistema epidérmico é constituído por pelos, glândulas sebáceas e sudoríferas. Esta é removida na etapa da ribeira.
- Derme – esta camada é a única que não é destruída, sendo transformada em couro. É constituída por duas partes: uma superior denominada de camada papilar e uma inferior chamada de camada reticular. Na sua composição tem duas proteínas: elastina e colagénio.
- Tecido subcutâneo – é removido na fase da descarna, sendo constituído por tecidos adiposo, vasos sanguíneos, nervos e músculos.

Ao longo do processo da indústria de curtumes, a única camada que vai restar é a derme, sendo as outras eliminadas durante as diferentes fases do processo.

A **Figura 2.2** representa a estrutura da pele.

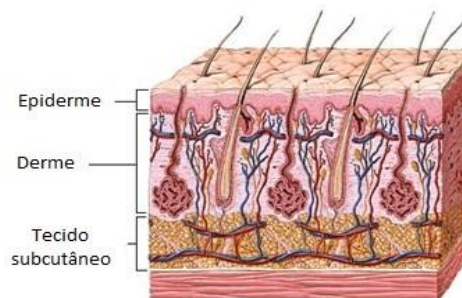


Figura 2.2 - Constituição da pele [8].

A pele fresca tem uma constituição química de aproximadamente [9]:

- 64% água;
- 33% proteínas;
- 2% gorduras;
- 0,5% substâncias minerais;
- 0,5% outras substâncias.

As proteínas da pele são de dois tipos: fibrosas e globulares. As primeiras englobam a queratina, o colagénio e a elastina. As globulares englobam as globulinas e albuminas [9].

A pele resulta da morte do animal, sendo obtida através da esfolação, que pode ser manual ou mecânica. Após esta, a pele é submetida imediatamente a um processo de conservação que tem como objetivo interromper a decomposição da matéria-prima até ao início do seu processamento. Este processo baseia-se na desidratação da pele, impedindo o desenvolvimento bacteriano e a ação enzimática, e pode ser efetuado de várias formas - salga, piquelagem e secagem - ficando assim em condições de ser comercializada e transportada para a fábrica de curtumes para ser transformada [5,9].

O processo por salga é o mais utilizado, sendo usado o sal mais comum, cloreto de sódio em grão, e realiza-se dispondo as peles em pilha com a parte da carne virada para cima e aplicando camadas de sal entre peles. Este processo, embora considerado o que permite uma melhor conservação, pode originar defeitos microbiológicos e químicos, quando não executado corretamente [5].

A piquelagem é uma forma muito comum de conservação e é muito utilizada em peles de ovino. Consiste em tratar as peles com cloreto de sódio e normalmente junta-se ácido sulfúrico. Quando estas soluções atravessam a pele, estas são escorridas e secas, procurando manter a temperatura relativamente baixa e eliminar as correntes de ar, com o objetivo de evitar uma secagem parcial [5,10].

A conservação utilizando a secagem, consiste na preservação da pele pela diminuição da humidade, evaporando a maior parte da água existente, diminuindo assim a possibilidade de desenvolvimento de microrganismos [5,10].

Para que a pele animal possa ser usada pelo ser humano, deve ser transformada em couro sendo, para tal, submetida a uma série de tratamentos físico-químicos e mecânicos. Dependendo do artigo, a pele pode ser cortada em diferentes zonas pelo facto de não apresentar uma textura e uma espessura uniformes [5,10]. As zonas da pele estão representadas na **Figura 2.3**.

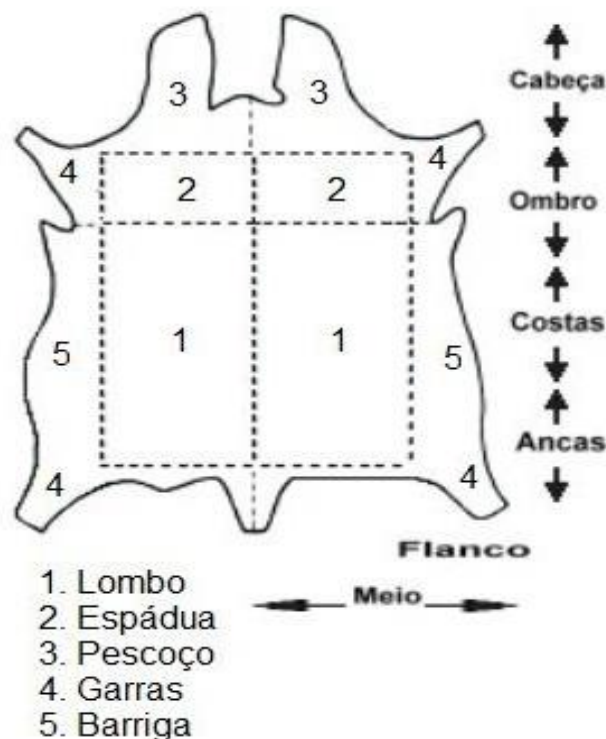


Figura 2.3 - Diferentes zonas da pele [11].

A qualidade da pele é diferente de animal para animal, existindo diversas razões para que tal aconteça: o tipo de animal, a origem, a alimentação, e as condições a que o animal é

sujeito durante a sua vida, entre outras. Por isso, as suas características são muito importantes tendo em conta o produto de couro final que se pretende obter.

2.2.2 Processo da Indústria de Curtumes

O processo da indústria de curtumes está dividido em 5 etapas principais: ribeira, curtume, tinturaria, secagem e acabamento.

Na **Figura 2.4** está representado o processo produtivo da transformação da pele em couro.

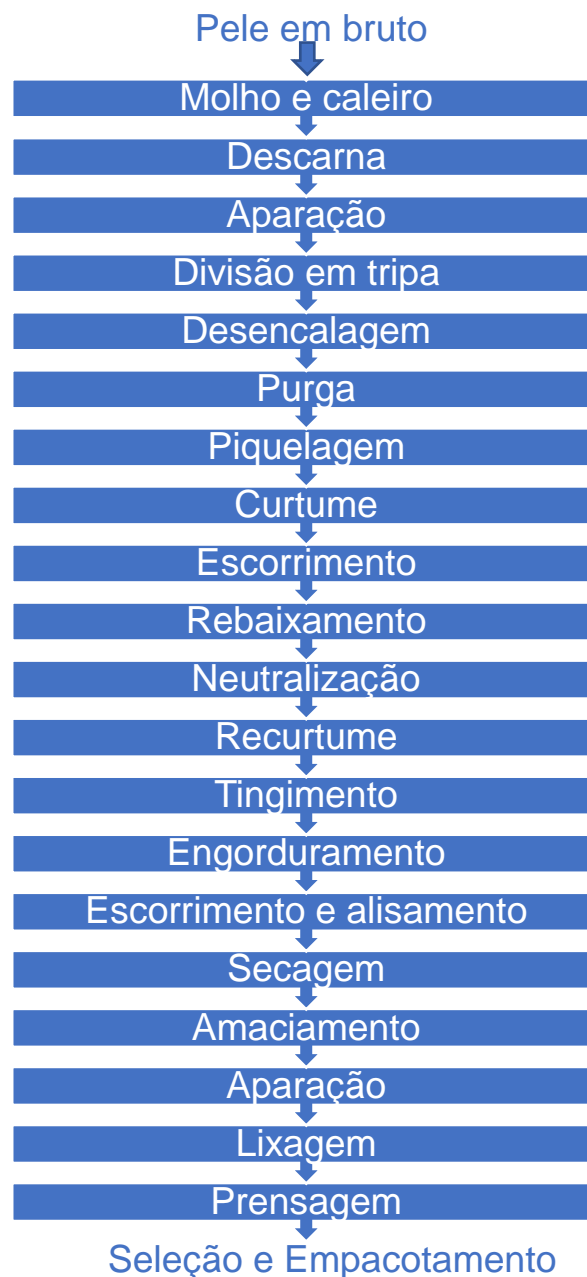


Figura 2.4 - Esquema do processo da indústria de curtumes.

Após a recepção da pele na empresa é necessário fazer uma seleção, verificando os defeitos e outros critérios, dependendo do tipo de pele utilizada. Depois da seleção efetuada, as peles entram na produção, onde vão sofrer transformações em 5 etapas distintas [5,12].

2.2.2.1 Ribeira

A pele inicialmente sofre um conjunto de alterações físico-químicas e mecânicas, de forma a preparar a mesma para a etapa do curtume, denominando-se esta fase por etapa da ribeira. Esta etapa é constituída por 4 operações: molho, caleiro, descarna e divisão em tripa [5,12].

Molho

A pele é lavada e molhada com vários objetivos: hidratação da pele uniformemente em toda a superfície e espessura, eliminação de produtos químicos que foram adicionados na conservação da pele, eliminação de constituintes do animal (como sangue, sujidades e fezes) e preparação das peles para as operações e processos seguintes [5,12].

Caleiro

No processo de caleiro remove-se o pelo, a epiderme e promove-se um relaxamento da estrutura fibrosa da pele [5,12].

Descarna

Destina-se a remover a camada inferior da pele, normalmente designada por tecido subcutâneo, composta por tecido adiposo, músculo e sebo. Esta etapa é fundamental, visto que o tecido subcutâneo impede a penetração dos produtos químicos usados nas etapas seguintes, retardando o processo de curtume e levando à obtenção de uma pele com pouca qualidade [5,12].

Aparação e Divisão em tripa

Depois do processo da descarna, a pele é aparada e, de seguida, segue-se a divisão em tripa, que é destinada a separar a pele em duas camadas: uma interior, denominada de *croute*, e outra exterior, a camada principal que constitui a pele propriamente dita, cuja superfície exterior se denomina de “flor”. Para além disso, esta fase do processo serve também para ajustar a espessura da pele. A operação de divisão pode ser feita nesta fase do processo, assim como após o escorrimento, operação mecânica em que a pele é espremida depois do curtume para remover água. O facto de esta operação ser efetuada nesta fase do processo tem a vantagem de reduzir os resíduos curtidos. A parte inferior, a *croute*, pode ainda ser processada para obtenção de produtos comercializáveis [5,12].

2.2.2.2 Curtume

Na etapa do curtume, a pele em tripa resultante da fase da ribeira é processada de forma a promover a sua estabilização térmica, e resistência mecânica e à putrefação. Esta etapa divide-se em 4 fases: desengalagem, purga, piquelagem, curtume e escurimento.

Desengalagem

Este processo remove as substâncias alcalinas, depositadas ou quimicamente combinadas com a pele. Para este efeito, geralmente são usados produtos que reagem com a cal (hidróxido de cálcio), dando origem a substâncias de grande solubilidade, facilmente removíveis por lavagem. As lavagens são realizadas com água limpa, mas também se utilizam banhos de sulfato de amónio e soluções ácidas adicionadas à água. Por este motivo acontece uma diminuição de pH [5].

Purga

Ocorre a limpeza da estrutura fibrosa por ação enzimática, ou seja, as enzimas provocam uma degradação parcial das proteínas, relaxando a estrutura da pele e eliminando restos de epiderme, pelo e gorduras [12].

Piquelagem

Pode ser considerado um complemento à desengalagem, em que existe uma interrupção do efeito enzimático da purga, preparando a pele para a fase seguinte com a preparação das fibras de colagénio para uma fácil penetração do agente de curtume. Nesta etapa, utiliza-se um banho com cloreto de sódio, contendo ácidos como o fórmico e o sulfúrico [5,12].

Curtume

Consiste na adição de um agente de curtume que pode ser mineral, sintético e vegetal. O agente vai reagir com o colagénio da pele, fixando-se na forma de um complexo com os grupos carboxílicos terminais de cadeias de aminoácidos, estabilizando assim as fibras de colagénio. Esta reação permite conferir à pele as propriedades adequadas, como a resistência à água, estabilidade térmica, resistência à abrasão, resistência à putrefação, relativamente ao seu estado natural [5,12].

Existem três tipos de curtume: vegetal, sintético e mineral. O mais antigo é o curtume vegetal, que utiliza extratos vegetais no curtume. Hoje em dia, é utilizado na produção de solas, porque confere à pele resistência mecânica e dureza. Devido às atuais exigências do processo de fabrico, este tipo de curtume foi substituído nas outras aplicações. Os extratos vegetais podem ser utilizados em duas fases distintas, curtume e recurtume. Podem funcionar sozinhos como agentes de curtume, ou em conjunto com agentes de curtume mineral e sintético com a finalidade de aumentar o grau de estabilização térmica da pele [12].

No curtume sintético utilizam-se compostos orgânicos, por exemplo taninos sintéticos. Estes compostos são normalmente utilizados como complemento na fase do curtume ou como

auxiliares do crômio no curtume. Estes compostos produzem um couro estável, mas raramente conferem a flexibilidade desejável, motivo pelo qual são usados como auxiliares [12].

O curtume mineral é o mais praticado, sendo o sulfato básico de crômio o agente de curtume mais utilizado pela versatilidade que confere ao couro assim produzido. Na indústria do calçado, em geral o processo está concebido para trabalhar a pele curtida com crômio. Porém, o curtume com crômio tem um impacto ambiental muito negativo. No final do curtume, a pele é denominada de “wet-blue” por apresentar uma cor azulada [12].

Quando na etapa de curtume se utiliza outros agentes de curtume que não o crômio, a pele é denominada de *wet-white*.

Escorrimento

Operação mecânica em que é eliminada a água em excesso adquirida nos processos antecedentes por ação mecânica de uma máquina de rolos com um filtro superior e outro inferior.

2.2.2.3 Divisão e Rebaixamento

A divisão é realizada se não for efetuada antes da fase do curtume gerando uma parte principal, a pele propriamente dita cuja espessura se pretende acertar, e outra parte, do lado do carnez, vulgarmente conhecida como “croute”. Na fase do rebaixamento regulariza-se a espessura da pele em função da espessura final da pele. Esta operação consiste em raspar a pele do lado do carnez por meio de um rolo de lâminas [12].

2.2.2.4 Tinturaria

Na etapa da tinturaria confere-se à pele uma determinada textura, coloração superficial e/ou penetrada e divide-se em 4 fases [10,12]:

Neutralização

Baseia-se na eliminação dos ácidos existentes na pele, existindo um ajuste do pH da pele para permitir as etapas seguintes. Os agentes químicos mais usados para este ajuste são o bicarbonato de sódio e o formiato de sódio.

Recurtume

Confere ao couro determinadas características, sendo os agentes de recurtume escolhidos mediante o tipo de produto em fabrico. Os agentes mais usados são os extratos vegetais, taninos naturais ou sintéticos, aldeídos, resinas, entre outros.

Tingimento

Confere à pele uma coloração superficial e/ou penetrada, dependendo do que se pretende do artigo. Os corantes necessitam de uma adição de um ácido para se fixarem à pele, normalmente o ácido fórmico.

Engorduramento

Tem como finalidade manter as fibras separadas e lubrificadas para que possam deslizar facilmente umas em relação às outras, conferindo ao couro maior maleabilidade e flexibilidade. Nesta etapa, os produtos usados são gorduras e óleos que podem ter diversas origens: animal, vegetal, mineral ou sintética. Estes podem ser utilizados em estado puro ou em misturas dependendo das características que se pretende obter do artigo de couro.

Esta fase tem uma influência muito grande na qualidade do produto final, afetando características organoléticas e físicas do couro tais como a maciez, a firmeza da flor, toxicidade entre outros. Podem ser utilizados vários agentes de engorduramento que são classificados consoante a sua origem [12]:

- Naturais - São os óleos animais e vegetais sulfatados ou sulfitados;
- Sintéticos - As parafinas cloradas, sulfocloradas, óleos minerais, olefinas, entre outros;
- Produtos de acabamento - Emulsões de ceras.

A escolha destes agentes de engorduramento depende do tipo de produto, do destino do mesmo e das características que se pretende obter. A partir desta fase acabam os processos físico-químicos em meio aquoso que são realizados numa máquina tipo tambor rotativo, designada por fulão e representada na **Figura 2.5**.



Figura 2.5 - Equipamento utilizado para as fases físico-químicas em meio aquoso do processo produtivo [13].

2.2.2.5 Secagem

A secagem é antecedida da operação mecânica de escorrimento e alisamento na qual se retira o excesso de água da pele, alisando-a também de forma a preparar a mesma para a secagem.

A secagem consiste na preparação da pele para a chamada fase seca, onde se procede ao acabamento do couro. Após a secagem, a pele é denominada de “*crust*”. Esta operação varia consoante o tipo de curtume, podendo ocorrer por vácuo, ao ar ambiente e/ou em estufa. Por exemplo, no caso do curtume vegetal a secagem deve ser lenta e a baixas temperaturas devido às condicionantes que apresenta, por exemplo a temperatura de contração [12].

2.2.2.6 Acabamento

A etapa do acabamento consiste numa série de operações mecânicas e na aplicação de composições apropriadas com o fim de tornar a pele mais resistente superficialmente, de a valorizar melhorando o seu aspeto e de lhe conferir os efeitos pretendidos. Está dividida em 6 fases: amaciamento, aparação, lixagem, aplicação de preparações de acabamento, prensagem [12].

Amaciamento

É uma fase que consiste em conferir à pele maior maleabilidade, pois esta, depois da secagem, fica mais dura [12].

Aparação

Consiste em melhorar o aspeto da pele e facilitar as fases seguintes [12].

Lixagem

Confere à pele o aspeto pretendido ou prepara a mesma para aplicar os acabamentos necessários [12].

Aplicação de preparações de acabamento

São preparadas composições de acabamento que se aplicam de várias formas: à pistola por spray, por rolo, à cortina, entre outras.

Prensagem

Aplicação de pressão por meio de uma prensa de pratos aquecida ou contínua para se conseguir efeitos superficiais no couro, como polimerização dos filmes formados na aplicação das preparações, brilho, gravação, entre outros [12].

Seleção e empacotamento

A pele passa por uma seleção que é feita consoante o critério de cada empresa. De seguida, é feita uma medição de cada pele, sendo a fase final a do empacotamento em que as peles são agrupadas para facilitar o manuseamento das mesmas [12].

2.3 Impacto ambiental na Indústria de curtumes

A indústria de curtumes gera uma carga poluente muito elevada, o que causa um grande impacto ambiental. No decorrer do processo da indústria de curtumes são gerados efluentes líquidos, emissões gasosas e resíduos sólidos, como demonstra a **Figura 2.6**.

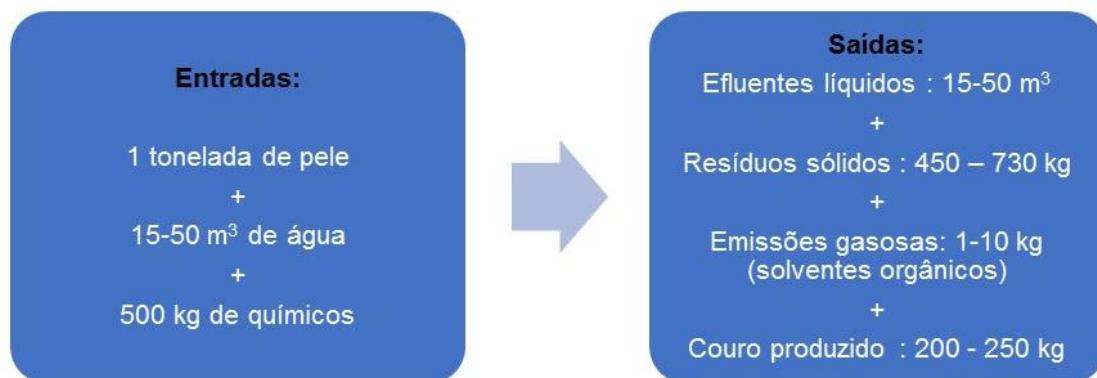


Figura 2.6 - Entradas e saídas num processo de curtume [14].

Como é possível verificar na figura anterior, para uma tonelada de pele são produzidos 50-75% de resíduos sólidos, o que é um valor muito elevado. Em relação aos efluentes líquidos também se comprova que é gerada uma quantidade elevada. As emissões gasosas existem, mas numa quantidade inferior relativamente aos resíduos sólidos e efluentes líquidos.

As fases que contribuem mais para a quantidade de resíduos sólidos são a descarna, divisão em tripa ou em curtido e rebaixamento. Quanto à quantidade de efluentes líquidos, as fases que mais contribuem para a sua produção são o molho, o caleiro, o curtume e a tinturaria.

Os resíduos originados nesta indústria têm origem em diferentes etapas do processo e alguns são muito tóxicos, como o sulfureto e o crómio. O crómio, na indústria de curtumes, é utilizado apenas no estado trivalente, sendo a sua toxicidade conhecida apenas no estado hexavalente. Para a transformação de crómio trivalente em hexavalente não acontecer é necessário ter diversos cuidados durante o processo [15].

As soluções encontradas para resolver os problemas ambientais desta indústria consistem na utilização de estações de tratamento de efluentes e na utilização de aterros para os resíduos, situados nas regiões onde se encontra grande concentração desta indústria [16].

A evolução tecnológica e o trabalho de investigação, nomeadamente a nível internacional, têm permitido o desenvolvimento de tecnologias limpas que permitem minimizar a carga poluente. Ao nível do processo produtivo tem sido sugerido a descarna em cabelo, já em prática em alguns casos, pois permite a obtenção de um resíduo, raspa cabelo, numa forma natural, sem estar contaminado com o sulfureto de sódio [16].

Uma análise do documento da união europeia relativo às melhores técnicas disponíveis para a indústria de curtumes, aponta para a seguinte estratégia no sentido de minimizar a carga poluente [17]:

- Utilização de técnicas que produzam poucos resíduos;
- Utilização de substâncias menos perigosas;
- Desenvolvimento de técnicas de valorização e reciclagem das substâncias produzidas e utilizadas nos processos, e, eventualmente, dos resíduos;
- Processos, equipamentos ou métodos de laboração comparáveis que tenham sido experimentados com êxito à escala industrial.

2.4 Artigos de couro

Existe uma grande variedade de setores industriais onde se utilizam artigos de couro: o calçado, o vestuário, a marroquinaria, e o estofamento automóvel ou mobiliário, entre outros. Para cada um dos setores referidos, os artigos de couro podem diferir em função do uso pretendido. As diferentes características dos artigos de couro dependem basicamente do processo produtivo utilizado na tinturaria e no acabamento, embora o tipo de curtume possa ser prioritário em alguns casos.

A origem da pele utilizada na produção dos artigos de couro é extremamente importante e pode influenciar certas características como: maciez, textura, aspeto do grão resultante do batimento em seco, entre outras.

Quando se pretende um artigo mais macio, o recurso a enzimas pode ser importante pois estas hidrolisam o colagénio e a elastina promovendo um relaxamento da estrutura fibrilar conferindo maciez. As enzimas habitualmente são utilizadas na fase da purga, para limpar a estrutura fibrosa por ação enzimática, ou seja, as enzimas provocam uma degradação parcial das proteínas, relaxando a estrutura da pele e eliminando restos de epiderme, pelo e gorduras.

2.5 Importância das enzimas na indústria de curtumes

As enzimas são catalizadores biológicos de natureza geralmente proteica. Como qualquer outro catalisador, uma enzima acelera uma reação sem se consumir, não alterando o equilíbrio químico característico dessa reação [18,19].

Existem diversos fatores que influenciam a atividade enzimática, tais como [19]:

- pH – existe um valor de pH ótimo para o qual a atividade enzimática é máxima num dado meio.
- Temperatura – este fator influencia também a atividade enzimática existindo sempre uma temperatura ótima que a favorece.
- Tempo – a atividade enzimática é diretamente influenciada pela ação do tempo. Quanto mais tempo estiver em contacto com o substrato, mais extensa será a reação.
- Concentração da enzima – um aumento da concentração de enzima vai aumentar o seu efeito, até um certo limite. A atividade enzimática é diretamente proporcional à concentração da enzima.

As enzimas sempre foram utilizadas na indústria de curtumes: inicialmente, duma forma não controlada, com a utilização de excrementos de cão e de pomba e, mais tarde, no início deste século, duma forma mais científica, com a utilização da tripsina. O principal campo de aplicação das enzimas tem sido, desde sempre, a fase do processo, normalmente conhecida como purga, também designada por lixo, através da utilização de proteases pancreáticas e bacterianas. O objetivo da purga é conseguir por meio de enzimas proteolíticas um relaxamento da estrutura da pele e simultaneamente eliminar restos de epiderme, pêlo e gorduras. Deste modo, as peles estarão em melhores condições para as operações que se seguem, a piquelagem e o curtume, aumentando a sua qualidade [20,21].

Nos últimos anos, a aplicação de enzimas tem sido alargada às operações de molho, de caleiro, de desengorduramento, e também à fase pós *wet-blue* [22, 24].

A crescente comercialização da pele no estado *wet-blue* tem conduzido a uma certa heterogeneidade na qualidade do mesmo que pode variar de lote para lote, conforme a fonte de fornecimento. Este facto traz alguns problemas às unidades que trabalham a pele apenas a partir do estado *wet-blue*. Neste caso, torna-se necessário uniformizar o estado do *wet-blue* através de um tratamento prévio, no qual a utilização de uma enzima ativa em meio ácido resulta num benefício para a qualidade do couro. A utilização de uma enzima ativa em meio ácido contribui para o relaxamento da estrutura fibrosa devido à sua ação hidrolítica sobre o colagénio não combinado, sobre a elastina, e sobre resíduos de epiderme não removidos durante a purga, permitindo melhorar certas propriedades de alguns produtos em couro [23, 24].

2.6 Floatter

O *floatter* é um artigo em que se pretende características específicas, como maciez, leveza (densidade mais baixa que o couro comum) e um aspeto batido com formação de um “grão” uniforme.

A origem da matéria-prima pele tem enorme importância no desenvolvimento de um artigo de couro tipo *floatter* que se torna difícil para peles mais compactas e de densidade fibrilar heterogénea.

2.7 Couro vegetal

O couro vegetal é produzido recorrendo a um curtume de base vegetal, que consiste na estabilização das fibras com recurso a extratos de origem vegetal como, por exemplo, extrato de tara, de mimosa, de castanheiro, de quebracho, entre outros. Este tipo de couro é utilizado em diversas áreas como a selaria e correaria, marroquinaria, calçado, mobiliário, acessórios, entre outros [25].

A produção deste tipo de couro tem diversas vantagens [25]:

- não utiliza metais pesados, o que tem importantes vantagens ambientais;
- possui uma grande capacidade de absorção e libertação da humidade, é uma mais-valia para o calçado;
- é antisséptico, devido ao uso de extratos vegetais;
- o envelhecimento caracteriza-se por o artigo ficar mais bonito, evidenciando o produto natural.

Os extratos vegetais contêm taninos naturais. Os taninos são substâncias naturais, minerais ou sintéticas, que podem precipitar as proteínas da pele e transformá-las em couro. Os taninos naturais são constituídos por polifenóis e classificados em hidrolisáveis e condensados. Este tipo de agentes de curtume confere à pele uma elevada dureza e resistência mecânica e pode ser utilizado em duas fases: curtume e recurtume. Pode ser usado como único agente de curtume ou recurtume ou em conjunto com outros agentes para aumentar o grau de estabilização térmica da pele [12].

Capítulo 3 - Trabalho desenvolvido

Neste capítulo apresenta-se o trabalho desenvolvido para atingir os objetivos estabelecidos: o desenvolvimento de um artigo *floatter* e de um artigo vegetal macio e batido.

3.1 Primeira fase de ensaios

Numa primeira fase, com o objetivo principal de desenvolvimento de um artigo tipo *floatter* em peles de espessura relativamente elevada, foram realizados ensaios exploratórios no sentido de encontrar um processo para base de trabalho, selecionar enzimas e condições da sua aplicação.

Para a realização destes ensaios começou-se por selecionar a matéria-prima para a realização dos ensaios. Entendeu-se que as peles de *wet-blue* adquiridas no Líbano seriam as mais adequadas, tendo em conta a sua estrutura compacta, de elevada densidade fibrilar, o que dificulta o desenvolvimento deste tipo de artigo. Assim, para o desenvolvimento do artigo em questão, assumiu-se como matéria-prima pele *wet-blue* proveniente do Líbano rebaixada a 1,8 – 2,0 mm.

Face ao conhecimento existente e a alguma experiência da empresa no que respeita à utilização de enzimas sobre *wet-blue*, selecionaram-se duas enzimas que se entendeu adequadas para o efeito: NewPro ABG e NewPro AX. São dois tipos de enzimas que fazem parte do grupo das proteases. A protease é uma enzima que quebra as ligações peptídicas entre os aminoácidos das proteínas. Nos Anexos A1, A2 e A3 encontra-se informação sobre as enzimas selecionadas.

3.1.1 Escolha da enzima e condições de aplicação

Inicialmente, com o objetivo de avaliar o desempenho das enzimas, elaborou-se um processo padrão estruturado de forma a conferir ao couro maciez e leveza. Tal processo foi então aplicado tal qual e com a incorporação de cada uma das enzimas selecionadas. As receitas utilizadas encontram-se nos Anexos B1, B2 e B3.

Os ensaios realizados anteriormente permitiram escolher, entre as duas enzimas selecionadas, a enzima mais indicada. Na sequência dessa escolha, realizaram-se mais quatro ensaios com diferentes quantidades da enzima escolhida: 0,5%, 0,5%, 1,0% e 1,5%. As receitas utilizadas nestes ensaios encontram-se nos Anexos C1, C2, C3 e C4.

3.1.2 Escolha de um novo processo base

Face aos resultados obtidos, entendeu-se adequado rever o processo base utilizado, no sentido de encontrar uma base de trabalho mais adequada ao artigo pretendido. Nesta

revisão do processo foram testados diferentes agentes de neutralização, recurtume e engorduramento. As receitas utilizadas apresentam-se nos Anexos D1 ao D5.

A receita apresentada no Anexo D4 foi repetida, alterando apenas as operações mecânicas, nomeadamente com a incorporação da pregagem e do batimento da pele em húmido para decidir qual seria o procedimento mais adequado.

3.2 Segunda fase de ensaios

Da observação das peles produzidas na primeira fase de ensaios foi escolhido um novo processo base, o correspondente à receita apresentada no Anexo D5. Com base neste processo, procedeu-se a uma série de ensaios no sentido de avaliar o efeito das enzimas. Por último, foi realizado um ensaio a partir de uma receita fornecida pelo responsável técnico da Dias Ruivo. Nesta segunda fase de ensaios, todas as peles foram medidas ainda em *wet-blue*, depois da pregagem, depois do amaciamento e, por fim, depois de bater e amaciar.

3.2.1 Ensaios com NewPro AX

Tendo por base o novo processo padrão, foram realizados três ensaios com a enzima NewPro AX utilizando 0,25%, 0,5% e 1%. As receitas utilizadas encontram-se nos Anexos E1, E2 e E3. As peles resultantes destes ensaios foram pregadas porque anteriormente foi observado que seria o aconselhável para este tipo de artigos.

3.2.2 Ensaio com a comparação entre as duas enzimas

Foram realizadas duas receitas iguais, apenas com a diferença de se utilizar as duas enzimas em estudo: NewPro AX e NewPro ABG, para comparar o seu efeito no novo processo base. As receitas encontram-se no Anexo E2 e F, respetivamente.

3.2.3 Testes físico-mecânicos ao *floatter*

As peles resultantes da segunda fase de ensaios foram acabadas e submetidas aos seguintes testes para avaliação do seu desempenho:

- Solidez à luz - ISO 105-B02:2014;
- Abrasão - ISO 17704:2004;
- Resistência ao rasgo – ISO 3377-1:2011;
- Fricção - ISO 11640:2012;
- Resistência de flor (ou elastómetro) - ISO 3379:2015;
- Densidade aparente – ISO 2420:2017.

3.3 Desenvolvimento de um artigo de base vegetal

O couro vegetal foi desenvolvido a partir de uma pele piquelada. Esta pele piquelada foi rachada em duas meias-peles e, para cada meia-pele, realizou-se um trabalho em duas etapas: uma primeira etapa em que se transformou a pele piquelada em *wet-white* e uma segunda onde se desenvolveu o produto pretendido. Após observação do resultado obtido com a primeira meia-pele procedeu-se a ligeiras correções na segunda meia-pele. As receitas utilizadas encontram-se no Anexo H. Foram enviadas amostras do primeiro couro vegetal depois do recurtume e do segundo couro vegetal antes e depois do recurtume para o CTIC com o objetivo de determinar a temperatura de contração das mesmas.

Capítulo 4 - Resultados e discussão

No presente capítulo procede-se à análise e discussão dos resultados obtidos nos ensaios realizados ao longo deste trabalho.

4.1 Primeira fase de ensaios

Numa primeira fase, com o objetivo principal de desenvolvimento de um artigo tipo *floatter*, foram realizados ensaios exploratórios no sentido de encontrar um processo para base de trabalho, selecionar enzimas e condições da sua aplicação. Primeiramente foi testado um processo base, sem utilização de nenhuma enzima à base de produtos que concederiam ao couro a maciez e leveza pretendida. A receita encontra-se no Anexo B1. A **Tabela 4.1** representa o processo base de trabalho.

Tabela 4.1 - Processo base de trabalho.

| Operação | Produtos | Temperatura (°C) | Tempo (min.) |
|------------------------|----------------------------|------------------|--------------|
| Lavagem | 380 % Água | 35°C | |
| | 0,3 % Ácido Fórmico | | 5 |
| | 1 % Dekalin FS | | 40 |
| Despejar banho / Lavar | | | |
| Recurtimento | 100 % Água | 35°C | |
| | 2 % Relugan GT50 | | 5 |
| | 1 % Corilene HLG | | 40 |
| Neutralização | 1,5 % Formiato de Sódio | 35°C | 5 |
| | 2,5 % Bicarbonato de Sódio | | 120 |
| Despejar banho / Lavar | | | |
| Tingimento | 100 % Água | 30°C | |
| | 3 % M7Polv | | 5 |
| | 4 % Castanho SGR | | |
| | 0,5 % Preto RA | | 60 |
| Recurtimento | 3 % MD990 | 30°C | |
| | 3 % Lecoren | | |
| Engorduramento | 4 % AB-2 | 30°C | 60 + noite |
| | 6 % OLINOL 12MK/E | | |
| | 1 % Corilene HLG | | |
| Fixação | 100 % Água | 50°C | |
| | 2 % Ácido Fórmico | | 60 |
| | 1 % Ácido Fórmico | | 30 |
| | 2 % Ácido Fórmico | | 60 |
| | 1 % Ácido Fórmico | | 60 |
| Despejar banho / Lavar | | | |

Inicialmente é feita uma lavagem à pele com água, ácido fórmico e Dekalin FS, em que o ácido fórmico tem como função descer o pH, preparando assim a pele para a fase seguinte e também eliminar algum crómio superficial, e o Dekalin FS tem a função de hidratar a pele e relaxar a fibra.

Depois da lavagem, é feito um recurtume com Relugan GT50 e Corilene HLG. O primeiro, glutaraldeído, deve ser adicionado a um pH menor que 3,8 para favorecer a penetração e a finura da flor. Com este agente de recurtume procura-se obter um couro com baixa densidade, cheio e macio. O Corilene HLG é um agente de engorduramento que tem um poder emulsionante e tem o efeito de contribuir para a maciez da pele já numa fase inicial.

A fase seguinte é a neutralização que foi efetuada com recurso a dois agentes de neutralização habituais, o formiato de sódio e o bicarbonato de sódio. A neutralização intensiva ao longo de toda a seção transversal é necessária para a produção de couros macios. Quando se pretende couros mais firmes, deve ser feita uma neutralização mais suave.

Após a neutralização, segue-se o tingimento em que é adicionado o produto químico M-7 Polv que tem um elevado poder dispersante. É utilizado nesta fase para favorecer a penetração dos corantes. Em conjunto com este produto são adicionados os corantes.

A pele, depois do tingimento, é submetida a um processo de recurtume. Neste caso, foram utilizados dois produtos, o MD990 e o Lecoren. O MD990 é uma resina acrílica e é utilizado para encher a pele. O Lecoren é uma resina estireno-maleica e a sua utilização permite um enchimento da pele e um toque aborrachado.

A penúltima fase do processo é o engorduramento, em que foram usadas como gorduras o AB-2, o OLINOL 12MK/E e o Corilene HLG. O AB-2 confere à pele maciez e uma flor fina, o OLINOL 12MK/E confere ao couro suavidade e uniformidade do toque.

Por fim, fixam-se todos os produtos utilizados no processo com ácido fórmico. O pH não deve ser superior a 3,5 para garantir uma boa fixação dos vários produtos químicos utilizados e um bom esgotamento dos mesmos.

4.1.1 Escolha da enzima e condições de aplicação

Como já foi referido anteriormente, inicialmente testaram-se duas enzimas, a NewPro ABG e a NewPro AX. Na **Tabela 4.2** apresentam-se as condições de aplicação das enzimas.

Tabela 4.2 - Condições de aplicação das enzimas.

| Condições | NewProABG | NewProAX |
|--------------------|------------------|------------------|
| Quantidade | 0,002 a 0,2 % | 0,5 a 0,8 % |
| pH | 3,5 a 4,5 | 5,5 a 6,5 |
| Temperatura | 40°C | 40°C |
| Tempo | 2 horas ou noite | 2 horas ou noite |

A partir do processo base de trabalho, procedeu-se a mais dois ensaios, em que se adicionaram as duas enzimas, uma em cada ensaio.

A NewPro AX deve ser aplicada na fase da neutralização e é destinada principalmente a artigos macios. A ação desta enzima degrada a elastina, fazendo com que o couro final seja mais macio, mais leve e a sua área seja maior.

A NewPro ABG limpa a pele e tem como função atenuar ou mesmo retirar-lhe as “rugas”. Esta enzima também ajuda a conceder maciez e leveza ao couro.

Depois de observadas as 3 peles, foi possível verificar que a enzima mais indicada para o couro pretendido é a NewPro AX porque concede à pele maior maciez e leveza.

Com base na escolha da enzima e na receita utilizada, procedeu-se a uma série de ensaios para a escolha da quantidade de enzima a utilizar. Foram feitas modificações à receita usada anteriormente com a NewPro AX no sentido de obter um couro mais macio e mais leve. Foi incluído um detergente, o Pluramide F100, na lavagem inicial para melhorar o relaxamento da estrutura fibrilar, a uniformidade do tingimento e da distribuição dos produtos químicos utilizados posteriormente. Retirou-se o Lecoren, uma resina estireno-maleica, porque se verificou que a pele se apresentava muito firme na zona do festo o que pode ter sido influenciado por este produto. Por fim, aumentou-se a quantidade de um dos agentes de engorduramento, o OLINOL 12 MK/E, devido à sua especificidade.

As percentagens de enzima testadas foram de 0,5%, 0,5%, 1,0% e 1,5 % de enzima. Para todos os ensaios, depois do processo executado, a pele trabalhada foi submetida à sequência de operações seguinte:

- Repouso em cavalete até dia seguinte (cerca de 16 horas);
- Estirar (1,4/1,5 – máquina);
- Vácuo;
- Estufa;
- Amaciar;
- Bater a seco (8 horas);
- Amaciar;

Uma exceção a esta sequência foi a primeira pele trabalhada que teve apenas um repouso de 6 horas. Daí o facto de se ter repetido o ensaio com 0,5% de enzima. A diferença

foi considerável, o que significa que o tempo de repouso é muito importante pois garante a estabilização do couro e consolidação da ação de alguns produtos, nomeadamente as gorduras.

Da aplicação das diferentes quantidades de enzima, verificou-se que, com o aumento da quantidade de enzima, a pele ficava com um toque mais macio e mais leve. No entanto, foi possível verificar que, aplicando 1,5% de enzima, a for da pele apresentava sinais de desgaste. Assim, a quantidade de enzima para a qual se verificou melhor resultado foi 1 %, pois concedeu maciez e leveza à pele sem danificar a flor. No entanto, não se notava ainda um relaxamento e formação de “grão” adequado nomeadamente na zona do festo.

4.1.2 Escolha de um novo processo base

Tendo em conta os resultados obtidos anteriormente, decidiu-se proceder a novos ensaios no sentido de encontrar um processo base que, conciliado com a aplicação das enzimas, permitisse melhorar os resultados obtidos e atingir o objetivo pretendido.

Assim, pensou-se substituir o Relugan GT50, que conduz a um couro de baixa densidade, cheio e macio, pelo ML58/N, produto de base aldeídica que confere ao couro um toque macio, cheio, de aspeto aborrachado, e com a flor muito fina sobre as partes mais abertas. A sua utilização cria uma estrutura estável sobre a pele acabada, apresentando uma forte resistência ao rasgo e costura. Na neutralização, substituiu-se o formiato de sódio pelo sulfito de sódio. O formiato de sódio é um agente suave de neutralização, tal como o sulfito de sódio. No entanto, este último, embora sendo suave, conduz a um pH mais elevado e penetra com mais facilidade. No engorduramento foram introduzidos mais dois produtos: o IM-24F, um bom agente de engorduramento que contribui para aumentar a resistência ao rasgo, confere um grão miúdo à pele e um bom toque, e o Dekalin FS, um detergente que ajuda a dispersar as gorduras e melhora a sua distribuição no couro. Por outro lado, a quantidade de MD990 aplicada foi reduzida pois, embora contribua para conferir à pele uma elevada maciez, enche mais e fecha a flor dificultando a formação do grão. O agente de engorduramento AB-2 também foi reduzido, mas apenas porque a quantidade total de gordura aplicada pareceu excessiva.

Os dois primeiros novos processos testados incluíram todas as alterações referidas anteriormente, sendo que a única diferença entre as duas é a substituição do OLINOL 12MK/E pelo Morbidan WA. Verificou-se que o OLINOL 12MK/E conferiu ao couro mais leveza e maciez. O Morbidan WA é um agente de engorduramento que confere ao couro maciez, flacidez e um grão bonito e uniforme. Sendo um dos objetivos do *floatter* a utilização em marroquinaria, a flacidez excessiva não é uma característica desejável neste produto. Por

este motivo, entre os dois agentes de engorduramento testados, optou-se pelo OLINOL 12MK/E.

Antes de prosseguir com mais modificações para atingir o artigo de couro desejado, foram determinadas as densidades dos produtos químicos utilizados no sentido de validar opções tomadas e, eventualmente, tomar novas opções face aos resultados obtidos na pele. Os valores obtidos estão representados na **Tabela 4.3**.

Tabela 4.3 - Valores das densidades referentes aos líquidos utilizados.

| Produto | Função | Densidade (g/cm³) |
|---------------------|--------------------------|-------------------------------------|
| IM-24F | Agente de engorduramento | 0,8833 |
| Corilene HLG | Agente de recurtume | 0,9892 |
| ML58N Super | Agente de recurtume | 1,0052 |
| IM-2AB | Agente de engorduramento | 1,0057 |
| AB-2 | Agente de engorduramento | 1,0265 |
| OLINOL12MK/E | Agente de engorduramento | 1,0277 |
| Morbidan WA | Agente de engorduramento | 1,0301 |
| Lecoren | Resina estireno-maleica | 1,0788 |
| Relugan GT50 | Agente de recurtume | 1,1201 |
| MD990 | Resina acrílica | 1,1559 |

A receita seguinte, terceiro novo processo, foi concebida com base nos pressupostos anteriores e também com base nos resultados obtidos para os valores das densidades dos produtos químicos. O MD990 é o produto com maior densidade, tendo-se decidido retirar este produto. O Relugan GT50 já tinha sido substituído pelo ML58N Super e, com base nos valores das densidades, a alteração é validada. A diferença de densidade entre o OLINOL 12MK/E e o Morbidan WA não é significativa, embora a do OLINOL 12MK/E seja menor. No entanto, o IM-2AB, um agente de engorduramento que origina um couro cheio, macio e leve, também é uma alternativa ao OLINOL 12MK/E, tendo mesmo uma densidade menor. Assim, o terceiro novo processo base foi realizado com modificações no engorduramento: retirou-se o MD990, o OLINOL 12MK/E foi substituído pelo IM-2AB e aumentou-se a percentagem de AB-2.

Concebeu-se ainda um quarto novo processo em que se procedeu a modificações no engorduramento: retirou-se o AB-2 e o IM-2AB, voltando a utilizar o OLINOL 12MK/E, e aumentado a quantidade de IM-24F. Este novo processo foi repetido 4 vezes seguindo a mesma receita, alterando apenas o procedimento posterior no que respeita às operações mecânicas e de secagem:

- Sequência I: 2 noites de repouso; Estira; Vácuo; Estufa; Amaciar; Bater a seco; Amaciar;
- Sequência II: 2 noites de repouso; Estira; Pregar; Amaciar; Bater a seco; Amaciar;

- Sequência III: 1 noite de repouso; Pregar; Amaciar; Bater a seco; Amaciar;
- Sequência IV: 1 noite de repouso; Amaciar em húmido; Bater a quente; Amaciar;

A primeira pele foi submetida à mesma sequência de operações que as anteriores. As outras peles sofreram as alterações já indicadas. A **Figura 4.1** mostra uma pele pregada. Da avaliação destas 4 peles, foi possível concluir que a pregagem é uma operação adequada para este tipo de artigos, tendo-se optado pela sequência II nos ensaios seguintes.

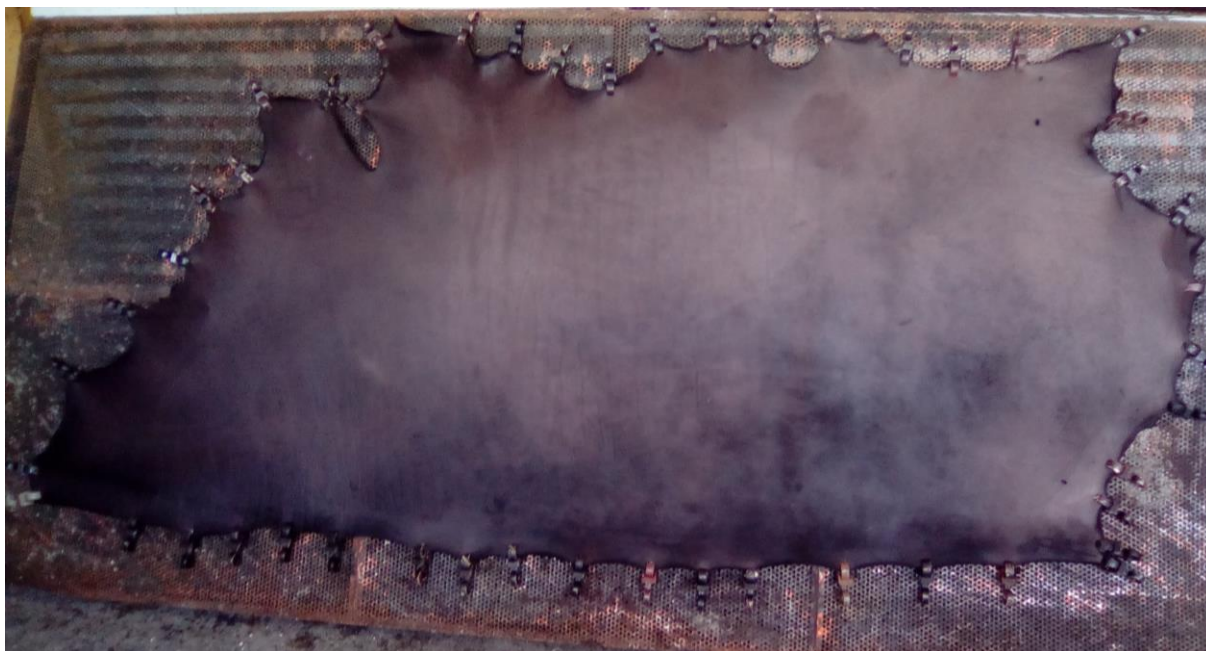


Figura 4.1 - Pele pregada.

Tendo sido observado um tato demasiadamente gorduroso na flor, entendeu-se adequado fazer um quinto novo processo em que se diminuiu a quantidade de IM-24F. Este processo conduziu a um bom resultado.

4.2 Segunda fase de ensaios

Para o novo processo base, ensaio padrão V, passou-se a uma segunda fase de ensaios em que se foi avaliar novamente o efeito da ação enzimática da NewPro AX utilizando quantidades de enzima de 0,25%, 0,5% e 1 %. Para todos estes ensaios, as peles foram medidas em *wet-blue*, antes de amaciar, depois de amaciar e no final para verificar a evolução da área. A sequência de trabalhos mecânicos posteriores foi a Sequência II referida anteriormente.

Como já referido, as peles utilizadas são rachadas a meio manualmente dando origem a duas meias peles. Para comparar o efeito da enzima NewPro ABG face à enzima NewPro AX, optou-se por rachar uma pele e assim fazer o estudo comparativo utilizando uma meia pele do mesmo animal para cada enzima, sendo que a quantidade de enzima utilizada foi de 0,5 %.

No batimento a seco observaram-se as peles ao fim de uma hora e ao fim de 5 horas. Na **Tabela 4.4** estão apresentadas as observações das peles ao fim da primeira hora e ao fim de 5 horas.

Tabela 4.4 - Observações das peles durante o batimento a seco.

| Ensaio | Ao fim da 1ª hora | Ao fim de 5 horas |
|-------------------------|--|--|
| Padrão V | Não está granulada; precisa de várias horas de batimento. | Não está granulada; pele macia e cor mais intensa. |
| 0,25 % NewProAX | Aspetto melhor que a pele padrão; não está granulada; mostra tendência a granular. | Grão miúdo e não está uniforme. |
| 0,5 % NewPro AX | Pele com grau miúdo, bem batida. | Grão graúdo uniforme; bom toque. |
| 1 % NewPro AX | Pele com grau miúdo; bem batida. | Grão graúdo uniforme; bom toque; apresenta algumas partes “queimadas” na pele. |
| 0,5 % NewPro ABG | Pele granulada; algumas partes “queimadas”. | Grão graúdo; não uniforme. |

Analisando a tabela anterior, verifica-se que a pele na qual foi utilizado 0,5 % de enzima NewPro AX apresenta os melhores resultados. Esta pele apresenta um granulado graúdo e uniforme, está macia e tem um bom toque. A leveza é uma das características importantes neste artigo, verificando-se que, tanto a pele de 0,5 % como a de 1 %, se apresentam leves e macias. No entanto, considerando que o preço da enzima é elevado, as diferenças entre as peles não são suficientes para escolher a pele de 1 %. Além disso, a pele de 1 % apresenta algumas zonas “queimadas”, o que pode ser devido a um ataque enzimático excessivo em zonas previamente degradadas no processo de conservação da pele. A comparação entre as duas enzimas, através da utilização da mesma pele em cada ensaio, mostrou novamente que a melhor enzima para o desenvolvimento deste produto é a NewProAX.

Como referido anteriormente, foi feita a medição da área da pele nos 5 ensaios efetuados. Os resultados estão apresentados na **Tabela 4.5**.

Tabela 4.5 - Medições feitas nas peles: em *wet-blue*, antes do amaciamento, depois do amaciamento e no final.

| Ensaio | A _{inicial} (ft ²) | A _{antes de amaciar} (ft ²) | A _{depois de amaciar} (ft ²) | A _{final} (ft ²) | ΔÁrea (%) |
|------------------------|---|--|---|---------------------------------------|-----------|
| Padrão V | 26,00 | 31,50 | 32,50 | 30,75 | 18 |
| 0,25 % NewProAX | 25,00 | 30,75 | 31,25 | 29,75 | 19 |
| 0,5 % NewProAX | 23,40 | 28,50 | 29,50 | 28,00 | 20 |
| 1% NewProAX | 24,40 | 30,00 | 30,50 | 30,00 | 23 |
| 0,5 % NewProABG | 26,00 | 28,50 | 28,75 | 27,75 | 6 |
| Bemanol RS 325 | 23,60 | - | - | 29,00 | 23 |

Analisando os valores apresentados na tabela anterior, é possível verificar que existiu um aumento da área em todos os ensaios e que, quando é utilizado a enzima NewPro AX, esse aumento é mais elevado. Esta verificação já seria de esperar, pois a enzima degrada a elastina, fazendo com que o couro tenha uma área maior. Comparando com o ensaio da enzima NewPro ABG, encontra-se uma grande diferença para a qual a única justificação é mesmo o comportamento da enzima porque o ensaio com 0,5 % de NewPro AX foi efetuado numa pele do mesmo animal. Com as medições feitas antes de amaciar e depois de amaciar, é possível concluir que o amaciamento aumenta a área da pele e, pela comparação da área depois do amaciamento e no final, verifica-se que o batimento da pele faz com que a mesma perca área.

O último ensaio que se apresenta nesta tabela foi realizado por solicitação do responsável técnico da Dias Ruivo e utilizando um processo que se encontra no Anexo G1, no qual foi utilizada uma outra enzima, a Bemanol RS 325. Neste ensaio foram utilizados produtos químicos que não foram usados nos restantes processos anteriormente expostos. Na neutralização foram utilizados o Plasil AB-F e o bicarbonato de amónio: o primeiro concede aos couros uma ótima abertura, atua rapidamente e em profundidade minimizando as rugas; o segundo é um agente neutralizante que atua em profundidade e conduz a um pH elevado da pele. No recurtume utilizou-se um tanino sintético, SYNEKTAN WF-N, que produz couros com um bom toque, flor fina e firme; o segundo é um sal de crómio com uma basicidade de 40% com bastante afinidade para com o couro *wet-blue*. Na fase do engorduramento, introduziu-se o Baystan MLB que confere à pele um toque agradável e suave, uma flor firme e fina e um couro cheio com um grão fino e homogéneo. A observação desta pele, que teve uma sequência de trabalhos mecânicos posteriores igual às outras peles, mostrou um grão graúdo, uniforme e um bom toque.

Na **Tabela 4.6** apresentam-se os valores da massa da pele e a relação entre a massa e a área da mesma.

Tabela 4.6 -Valores da massa da pele e relação entre a massa e a área da mesma.

| Ensaio | M _{inicial} | M _{final} | E _{inicial} (mm) | E _{final} (mm) | A _{final} | m/A (g/ft ²) |
|------------------------|----------------------|--------------------|---------------------------|-------------------------|--------------------|--------------------------|
| Padrão V | 5,200 | 3,255 | 1,8-2,0 | 1,6-1,8 | 30,75 | 106 |
| 0,25 % NewProAX | 4,600 | 3,085 | 1,8-2,0 | 1,9-2,0 | 29,75 | 103 |
| 0,5 % NewProAX | 4,600 | 2,835 | 1,8-2,0 | 1,9-2,0 | 28,00 | 101 |
| 1% NewProAX | 4,800 | 2,972 | 1,8-2,0 | 1,9-2,0 | 30,00 | 100 |
| 0,5 % NewProABG | 4,500 | 2,914 | 1,8-2,0 | 1,6-1,8 | 27,75 | 105 |

Os valores apresentados na tabela anterior mostram que a pele mais leve (menor relação massa/área da pele) é a pele em que se utilizou 1 % de NewPro AX, mas sem significado quando se compara com a pele em que se utilizou 0,5 %. Em relação à espessura

inicial e final da pele, é possível verificar que, no caso da pele Padrão V e no caso do ensaio com a enzima NewPro ABG, se verifica uma perda de espessura, não desejável, que pode ser explicada pelo ganho da área no primeiro caso e pela utilização da enzima no segundo caso.

4.2.1 Testes físico-mecânicos ao *floatter*

Após a realização dos ensaios, todas as peles foram acabadas começando por ser tingidas à pistola, por spray, para ficarem com uma cor uniforme e então submetidas à aplicação de uma cera natural e posteriormente polidas.

No final de todo o processo as peles foram avaliadas no que respeita à sua resistência físico-mecânica através de uma série de testes normalmente efetuados para avaliar o desempenho da pele. No Anexo I encontra-se uma tabela com os valores de referência para os testes realizados.

O teste da solidez à luz foi realizado com base na ISO 105-B02:2014 – “Têxteis – Testes de solidez da cor – Par B02: Solidez da cor à luz artificial: Teste da lâmpada do arco de Xénon – 24h”.

O procedimento deste teste baseia-se na colocação de 3 amostras de cada pele e 8 padrões para posterior comparação. Na **Tabela 4.7** apresentam-se os resultados referentes aos testes da solidez à luz.

Tabela 4.7 - Resultados referentes a solidez à luz.

| Ensaio | Comparação da amostra com os padrões após 24h | | |
|------------------------|---|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 |
| Padrão V | 8 | 8 | 7 |
| 0,25 % NewProAX | 8 | 8 | 7 |
| 0,5 % NewProAX | 7 | 7 | 7 |
| 1 % NewProAX | 6 | 6 | 6 |
| 0,5 % NewProABG | 5 | 5 | 5 |
| Bemanol RS 325 | 4/5 | 4/5 | 4/5 |

Comparando os valores apresentados na **Tabela 4.7** com o valor de referência, todos estes couros se encontram dentro do valor desejável. O aceitável é a amostra ser classificada de 4 ou superior. Como se verifica, com o aumento da enzima NewPro AX o valor diminui, mas, mesmo assim, é superior a 4. Logo, o produto apresenta a solidez à luz desejável. A utilização da enzima NewPro ABG apresenta uma menor solidez à luz que a enzima anterior, logo neste parâmetro a enzima escolhida é superior. Em relação à pele feita com a enzima Bemanol RS 325 encontra-se no limite do valor de referência.

O teste de abrasão foi realizado segundo a ISO 17704:2004 – “Calçados - Métodos de teste para parte superior, forros e travas - Resistência à abrasão”, que avalia a resistência da superfície do couro quando sujeito a uma ação mecânica com um tecido abrasivo. O procedimento deste teste baseia-se na colocação de 4 amostras secas, sendo feitas inspeções em três etapas aos 1600, 3200, 6400 ciclos. Na **Tabela 4.8** apresentam-se os resultados finais das amostras, ou seja, ao fim de 6400 ciclos.

Tabela 4.8 - Resultados referentes ao teste de abrasão.

| Ensaio | Nível de defeito na amostra | | | |
|------------------------|-----------------------------|-------------|-------------|-------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Padrão V | Very slight | Very slight | Slight | Very slight |
| 0,25 % NewProAX | Very slight | Very slight | Very slight | Very slight |
| 0,5 % NewProAX | Very slight | Very slight | Very slight | Very slight |
| 1 % NewProAX | Very slight | Very slight | Very slight | Very slight |
| 0,5 % NewProABG | Very slight | Very slight | Very slight | Very slight |
| Bemanol RS 325 | Very slight | Very slight | Very slight | Very slight |

Analisando a **Tabela 4.8**, a avaliação das peles foi positiva, sendo a avaliação de referência o *slight*, ou seja, uma leve abrasão. Com o aumento da enzima NewPro AX, a avaliação foi a mesma e está dentro do aceitável, porque, sempre que foi usada esta enzima, a avaliação foi *very slight*, ou seja, muito leve abrasão. Em relação aos outros couros analisados, com a exceção de uma amostra do Padrão V que foi avaliada como *slight*, foram todas avaliadas como *very slight*. Todos os couros respeitam a avaliação desejada.

O teste de resistência ao rasgo foi realizado segundo a ISO 3377-1:2011 – “Couro - Determinação da força de rasgamento – Rasgamento de extremidade simples”, que avalia a força que é necessário exercer para rasgar o couro. O procedimento deste teste baseia-se em cortar 6 provetes de cada amostra, 3 no sentido perpendicular das fibras e 3 no sentido paralelo, e com o auxílio do dinamômetro medir a força necessária em cada provete. Para cada provete foi necessário medir a espessura, tratando-se apenas de dados complementares necessários para introduzir no equipamento. Na **Tabela 4.9** apresentam-se os resultados das médias das forças registadas nas amostras paralelas, perpendiculares e de todas as amostras.

Tabela 4.9 - Resultados referentes ao teste de resistência ao rasgo.

| Ensaio | Média da força (N) | | |
|------------------------|--------------------|--------------------------|-------------------|
| | Amostras paralelas | Amostras perpendiculares | Todas as amostras |
| Padrão V | 86,3 | 81,5 | 83,9 |
| 0,25 % NewProAX | 98,0 | 110,4 | 104,2 |
| 0,5 % NewProAX | 166,7 | 136,4 | 151,6 |
| 1 % NewProAX | 122,1 | 134,7 | 128,4 |
| 0,5 % NewProABG | 121,9 | 126,8 | 124,4 |
| Bemanol RS 325 | 126,9 | 155,1 | 141,0 |

Comparando os valores apresentados na **Tabela 4.9** com o valor de referência que é de ≥ 20 N, pode-se concluir que todas as amostras estão dentro dos parâmetros. Em relação à enzima NewPro AX pode-se verificar que, para a percentagem de 0,5 % atinge um máximo de resistência, porque, comparando com os valores que se obteve para a amostra de 1 %, verifica-se que nesta o valor da força é inferior. É possível verificar que, comparando a amostra onde foi utilizada a enzima NewProABG com aquela onde se utilizou a mesma percentagem da NewPro AX, a última apresenta uma resistência superior.

O teste de fricção foi realizado segundo a ISO 11640:2012 – “Couro - Solidez da cor a ciclos de fricção para frente e para trás”, que avalia a superfície do couro friccionando o mesmo com um feltro de lã. A avaliação pode ser feita em estado seco ou húmido. O procedimento deste teste baseou-se no corte de 2 provetes para cada amostra, uma perpendicular (\perp) e outra paralela (\parallel). O teste foi realizado em base seca e as amostras foram sujeitas a 50 ciclos. Na **Tabela 4.10** apresenta-se o resultado da observação da amostra (CC) e do feltro de lã (ST).

Tabela 4.10 - Resultados referentes ao teste da fricção.

| Ensaio | Amostra 1 (\parallel) | | Amostra 2 (\perp) | |
|------------------------|---------------------------|-----|-----------------------|-----|
| | CC | St | CC | St |
| Padrão V | 4/5 | 4/5 | 4/5 | 4 |
| 0,25 % NewProAX | 4/5 | 4/5 | 4/5 | 4/5 |
| 0,5 % NewProAX | 4 | 4/5 | 4/5 | 4/5 |
| 1 % NewProAX | 4 | 4/5 | 4/5 | 4/5 |
| 0,5 % NewProABG | 4/5 | 4 | 4/5 | 4 |
| Bemanol RS 325 | 4/5 | 4 | 4/5 | 4 |

*CC - coloração da amostra; St - Coloração no feltro de lã

Com a análise dos resultados apresentados na **Tabela 4.10**, em que se compara cada amostra (CC) e cada feltro de lã (ST) usado no teste da mesma com a escala de cinzas de 1 a 5 para avaliação de transferência de cor. É possível verificar que todas as amostras se

encontram acima de $\frac{3}{4}$, sendo este valor o de referência, quando se trata de 50 ciclos. Em relação ao aumento de enzima não se verificou alteração nas avaliações, verificou-se apenas que a enzima NewPro AX apresenta melhores resultados.

O teste de resistência da flor (ou lastómetro) foi realizado segundo a ISO 3379:2015– “Couro - Determinação da distensão e força da superfície (método Ball burst)”, que consiste em colocar o couro no equipamento de forma a que seja suportado pelos lados do mesmo, havendo no centro uma bola que empurrará o couro, levando a que haja uma distensão. Serão anotados os dados ao fim dos primeiros sinais de distensão e, seguidamente, continua-se o teste até que haja a rutura efetiva da amostra de couro. Nesse momento, voltam a ser registados os valores da força exercida e da distensão em mm que distendeu. Na **Tabela 4.11** apresentam-se os valores médios das distensões e forças registadas.

Tabela 4.11 - Resultados referentes ao teste de resistência da flor (ou lastómetro).

| Ensaio | Distensão no crack (mm) | Força no crack (N) | Distensão na rutura efetiva (mm) | Força na rutura efetiva (N) |
|------------------------|-------------------------|--------------------|----------------------------------|-----------------------------|
| Padrão V | 9,80 | 537 | 11,47 | 428 |
| 0,25 % NewProAX | 7,45 | 266 | 10,19 | 340 |
| 0,5 % NewProAX | 7,62 | 352 | 12,20 | 720 |
| 1 % NewProAX | 6,99 | 293 | 13,03 | 753 |
| 0,5 % NewProABG | 9,44 | 509 | 13,59 | 756 |
| Bemanol RS 325 | 8,46 | 453 | 13,40 | 639 |

Os resultados apresentados na **Tabela 4.11** correspondem à média de 3 amostras. Com a análise destes resultados, sendo que para estes não existe um valor de referência como para os testes anteriores, verifica-se que a força é elevada, logo o couro tem uma resistência elevada.

O teste da densidade aparente foi realizado segundo a ISO 2420:2017– “Couro - Determinação da densidade e massa aparente por unidade”, que consiste em medir as dimensões de cada provete, a espessura e pesar, com estes valores calcular a densidade. Para cada amostra, cortaram-se 3 provetes e registaram-se estes dados. Na equação seguinte, está representada a fórmula para calcular a densidade aparente.

$$D_a = \frac{10^6 \times m}{t \times a \times b} \quad (\text{eq.1})$$

Em que:

M – massa do provete (g)

t – média da espessura do provete (mm)

a – média da dimensão A-C (mm)

b – média da dimensão B-D (mm)

Na **Figura 4.2** apresenta-se um provete, com os pontos A, B, C e D representados para definir os valores representados na equação anterior.

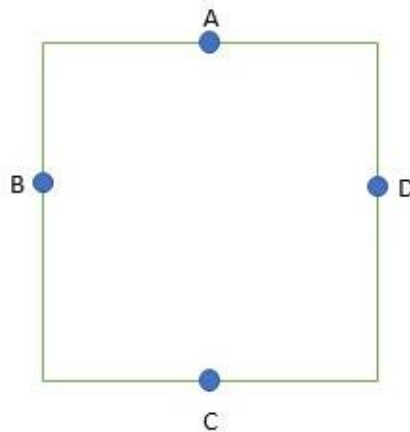


Figura 4.2 - Provete usado para calcular a densidade.

Na **Tabela 4.12** apresenta-se o valor da densidade para cada amostra.

Tabela 4.12 - Valores referentes a densidade aparente.

| Ensaio | Densidade aparente (kg/m ³) |
|------------------------|---|
| Padrão V | 608 |
| 0,25 % NewProAX | 601 |
| 0,5 % NewProAX | 564 |
| 1 % NewProAX | 561 |
| 0,5 % NewProABG | 607 |
| Bemanol RS 325 | 639 |

Analisando os resultados apresentados na **Tabela 4.12**, verifica-se que o couro mais leve é o de 1 % NewPro AX, como já tinha sido verificado e referido anteriormente, mas recorrendo a outro método. Também se verifica que a diferença de leveza, entre o couro de 1 % e de 0,5 %, não é significativa. Quanto maior a percentagem de enzima utilizada, mais leve ficou o couro. Em relação à comparação entre as duas enzimas, verifica-se que a enzima NewPro AX confere maior leveza ao couro.

4.3 Desenvolvimento de um artigo de couro de base vegetal

O desenvolvimento do couro vegetal foi efetuado a partir da pele piquelada que foi rachada em duas meias peles. Começou-se por trabalhar uma meia pele que foi submetida

aos processos apresentados nos Anexos H1 e H2. Na **Figura 4.3** apresenta-se a sequência de operações até à fase de *wet-white*.



Figura 4.3 - Fases da transformação da pele piquelada em *wet-white*.

Inicialmente, introduziu-se a pele numa salmoura, porque a pele piquelada não pode entrar em contacto direto com a água devido a existir risco de acontecer um choque de pH, provocando um inchamento da pele. A salmoura foi preparada com 100 % água e 6 % de sal grosso e encontrava-se a 6°Bé. Juntamente, introduziu-se Busan 30 WB e Corilene HLG, sendo o primeiro um fungicida para inibir a formação de fungos. De seguida, introduziu-se o bicarbonato de sódio para ajustar o pH de forma a ser possível introduzir a enzima NewPro ABG. O pré-curtume foi efetuado com Relugan GT50. Antes do curtume vegetal, é necessário ajustar o pH a um valor de 5,0/5,5 para facilitar a penetração dos extratos vegetais e, para isso, utilizou-se bicarbonato de sódio. O primeiro produto utilizado no curtume foi o Aquitan DSL, que é um tanino que ajuda a dispersar os extratos e também curte a pele. De seguida, foram adicionados dois extratos vegetais, Tara e Mimosa. Por fim, foi adicionado o ácido fórmico para fixar os produtos anteriormente introduzidos. A pele foi retirada, repousou uma noite, espremeu-se e rebaixou-se a 1,4-1,5 mm. Com o *wet-white* preparado, passou-se ao processo de recurtume, que se encontra resumido na **Figura 4.4**.



Figura 4.4 - Fases da transformação do *wet-white* até ao couro vegetal.

Inicialmente, procede-se a uma lavagem em que se utiliza ácido oxálico com o intuito de limpar a pele das marcas de ferro provenientes do rebaixamento. Na neutralização, os agentes utilizados foram o Plasil ABF e o bicarbonato de sódio. Na fase seguinte, efetuou-se um recurtume vegetal com recurso a 4 produtos: Aquitan DSL, Tara, Mimosa e AB-2. Antes do engorduramento, utilizou-se o ácido fórmico para fixar os produtos anteriores. No engorduramento, foram usadas quatro gorduras diferentes e uma resina acrílica, o IM-24F, o OLINOL 12MK/E, o IM2AB, o Corilene HLG e o MD990, respetivamente. Na última fase, utilizou-se ácido fórmico para fixar os produtos e acertar o pH de forma a ser possível retirar a pele. Neste estudo, não foi utilizado nenhum corante, porque se pretendia ver a cor natural resultante da utilização dos extratos vegetais. A sequência de operações mecânicas posteriores foi a seguinte:

- 1 noite de repouso;

- Espremer e estirar;
- Pregagem (2 dias);
- Amaciar;
- Bater a seco (5 horas);
- Amaciar.

A decisão de pregar a pele teve a ver com os resultados obtidos no desenvolvimento do *floatter* e, como se pretende um couro vegetal leve e macio, a pregagem contribui para tal. Na **Figura 4.5** observa-se o couro vegetal obtido. É possível verificar também a cor natural que foi obtida com o uso da Tara e Mimosa.



Figura 4.5 - Couro vegetal pregado.

Depois da observação da pele, foi possível concluir que o couro estava cheio e com um bom toque, mas algo duro. Com estas observações, procedeu-se a um segundo ensaio, com a outra metade da pele piquelada e procedendo a algumas modificações. As receitas referentes a estes ensaios encontram-se nos Anexos H3 e H4.

Na primeira etapa, aumentou-se a percentagem de enzima NewPro ABG para relaxar a pele. Na fase do curtume acrescentou-se o extrato vegetal Quebracho no sentido de aumentar o carácter de couro vegetal, além de se aumentar a quantidade de extrato vegetal utilizado. A pele foi retirada, repousou uma noite, espremeu-se e rebaixou-se a 1,4-1,5 mm. Depois do rebaixamento, a pele ficou cheia de manchas de ferro devido à utilização da máquina de rebaixar, como se pode verificar na **Figura 4.6**.



Figura 4.6 - Marcas de oxidação no *wet-white*.

Na segunda etapa, as alterações foram efetuadas apenas no engorduramento, aumentando a percentagem do OLINOL 12MK/E, do IM-2AB e do Corilene HLG para ficar um couro mais macio. Nesta etapa, a primeira fase é uma lavagem com ácido oxálico que retirou as manchas de ferro como se verifica na **Figura 4.7**.



Figura 4.7 - Pele depois da ação do ácido oxálico.

Depois da lavagem, seguiu-se a neutralização e, com a subida do pH, as manchas de ferro voltaram a aparecer e assim permaneceram até o fim da etapa de engorduramento. Com a fixação onde ocorreu a diminuição do pH, as manchas de ferro diminuíram, mas não desapareceram na totalidade. A sequência de operações mecânicas posteriores foi a seguinte:

- 1 noite de repouso;
- Espremer e estirar;
- Pregagem (2 dias);
- Amaciar;

- Bater a seco (5 horas);
- Amaciar.

O artigo de couro vegetal assim produzido apresentava-se muito mais leve, macio e com bom toque, ou seja, com as alterações efetuadas conseguiu-se chegar ao pretendido.

Durante os dois processos, foram feitas medições à pele em *wet-white*, antes de amaciar, depois de amaciar e no final. Também se pesou a pele para avaliar a relação entre a massa e a área. Todos estes valores estão representados na **Tabela 4.13**.

Tabela 4.13 - Valores referentes as medições no couro vegetal I e II.

| Ensaio | A _{inicial} (ft ²) | A _{antes de amaciar} (ft ²) | A _{depois de amaciar} (ft ²) | A _{final} (ft ²) | Massa final (g) | ΔÁrea (%) | m/A (g/ft ²) |
|-------------------------|--|---|--|--|--------------------|-----------|-----------------------------|
| Couro Vegetal I | 32,40 | 37,50 | 38,25 | 37,50 | 4.200 | 16 | 112 |
| Couro Vegetal II | 35,00 | 36,00 | 36,50 | 34,75 | 3.342 | -0,7 | 96 |

Com a análise das medições apresentadas na **Tabela 4.13**, verifica-se que a pele mais leve é o couro vegetal II.

Foram enviadas amostras dos dois ensaios de couro vegetal em *crust* e, apenas no caso do segundo ensaio, em *wet-white* antes do recurtume, para o CTIC, com o objetivo de determinar a temperatura de contração. O resultado destes testes encontra-se no Anexo J1, J2 e J3, e apresenta-se na **Tabela 4.14**.

Tabela 4.14 - Temperatura de Contração do Couro Vegetal I, do couro vegetal II antes e depois do recurtume.

| Ensaio | Temperatura de contração (°C) |
|--------------------------------------|-------------------------------|
| Couro Vegetal I depois do recurtume | 81 |
| Couro Vegetal II antes do recurtume | 83 |
| Couro Vegetal II depois do recurtume | 82 |

Analisando os resultados apresentados na **Tabela 4.14**, verifica-se que todas as temperaturas de contração são elevadas, para um couro vegetal, sendo que o segundo couro vegetal, além de apresentar melhores características, também tem uma temperatura de contração mais elevada.

Capítulo 5 – Conclusões

No decorrer do desenvolvimento do *floatter*, em que foram utilizadas peles com origem no Líbano, rebaixasadas a 1,8-2,0 mm, foi possível tirar diversas conclusões sobre os produtos utilizados para se conseguir atingir o objetivo principal. Em relação à enzima a utilizar neste tipo de artigo, a NewPro Ax é a melhor opção pois fornece maior maciez e leveza. Após a seleção da enzima, testaram-se várias percentagens da mesma para definir qual a dose mais adequada. Passou-se então a uma série de ensaios de forma a encontrar um processo base e uma sequência de operações mecânicas posteriores tendo-se concluído por um processo base e uma sequência adequados à obtenção de um couro leve e macio, sendo a operação de pregagem fundamental para tal objetivo.

A partir do processo base retomou-se os ensaios com enzima para definir qual a quantidade mais adequada a utilizar, concluindo-se pela utilização de uma percentagem de 0,5% de NewPro AX. Foi realizada novamente uma comparação entre as enzimas NewPro AX e NewPro ABG concluindo-se que a NewPro AX é a mais adequada.

Procedeu-se a testes físicos-mecânicos à pele padrão escolhida e às peles dos ensaios seguintes. A conclusão destes testes é que a pele processada com 0,5% de NewPro AX apresentou os melhores resultados. No entanto, todas as peles correspondem, na generalidade, aos requisitos normalmente exigidos.

O desenvolvimento do couro vegetal foi realizado a partir de uma pele piquelada que foi rachada a meio para serem realizados dois testes. Pretendia-se um couro vegetal macio e leve. A pele piquelada foi transformada em *wet-white* e, posteriormente, recurtida fortemente a vegetal. Depois da observação do primeiro couro vegetal produzido, foi possível concluir que o couro estava cheio e com um bom toque, mas algo duro. Procedeu-se então a alterações num segundo ensaio no sentido de melhorar o resultado obtido, nomeadamente através do aumento da quantidade de enzima utilizada, do reforço da quantidade de extratos vegetais utilizada, e ainda do aumento da quantidade de gordura utilizada. Da apreciação do couro vegetal obtido, verificou-se ter chegado ao pretendido: couro vegetal leve, bem macio e com bom toque, além de um grão satisfatório.

Em suma, para produzir um artigo de couro tipo *floatter*, mesmo de base vegetal, deve ter-se em conta o seguinte:

- A utilização de uma enzima é fundamental sendo conveniente que tenha atividade para a elastina;
- A neutralização deve ser intensa de forma a contribuir para um relaxamento da estrutura fibrilar. Os agentes de neutralização devem ser escolhidos mediante a sua ação na pele, devendo apresentar uma ação de neutralização

ao longo de toda a espessura da pele. Recomenda-se a utilização de sulfito de sódio, de bicarbonato de sódio e de bicarbonato de amônio.

- Os agentes de recurtume e engorduramento devem ser escolhidos tendo em atenção as suas características, sendo as mais importantes: baixa densidade; conferir um bom toque, cheio, macio e leve; contribuir para uma boa resistência ao rasgo, uma boa solidez à luz e um grão miúdo ou graúdo mas uniforme ao longo da superfície do couro.
- A sequência de operações mecânicas deve ser bem definida, sendo que a pregagem é uma operação fundamental para o objetivo em questão.

Bibliografia

- [1] Empresa Dias Ruivo [online], Available: <http://www.diasruivo.com/pt/empresa>, acedido a 2 de Janeiro de 2018
- [2] <http://www.furlao.com.br/blog/breve-historia-do-surgimento-do-curtimento-do-couro-e-sua-utilidade/>, acedido a 8 de Julho de 2018
- [3] <http://elcosturas.com.br/couro-a-historia-com-todo-seu-requite/>, acedido a 8 de Julho de 2018
- [4] Centro Tecnológico das Indústrias do Couro, "História do curtume." [online]. Available: <http://www.ctic.pt/index.php/en/ctic/curtumes-menu/historia-do-curtume>, acedido a 2 de Janeiro de 2018
- [5] Centro Tecnológico das Indústrias do Couro. "Boas práticas para o setor de curtumes." Junho de 2015 (versão PDF do documento descarregado em 22 de Fevereiro de 2018)
- [6] Centro Tecnológico das Indústrias do Couro, "O que é a pele?" [online]. Available: <http://www.ctic.pt/index.php/pt/ctic/curtumes-menu/o-que-e-a-pele>, acedido a 2 de Janeiro de 2018
- [7] Santos, T, 2015. "Minimização do Impacto Ambiental do processo de curtume da pele de bovino". Tese de mestrado em Engenharia Química. Instituto Superior de Engenharia do Porto.
- [8] <http://www.inventiva.ind.br/blog/comopenetramosativos>, acedido a 13 de Janeiro de 2018
- [9] Dias, A, 2009. "Optimização de recursos na Indústria de curtumes". Tese de mestrado em Engenharia Química. Instituto Superior de Engenharia do Porto
- [10] BASF. (s.d). *Pocket Book for the Leather Technologist, fourth edition revised and enlarged*. Germany.
- [11] <https://www.msulcouros.com.br/pagina/sobre-o-couro.html>, acedido a 22 de Fevereiro de 2018
- [12] Guia Técnico: Sector dos Curtumes, Plano Nacional de Prevenção dos Resíduos Industriais, Lisboa: INETI, Novembro 2000. (versão PDF do documento descarregada em 13 de Fevereiro de 2018).
- [13] <http://www.krumenauer.com/> , acedido a 22 de Fevereiro de 2018
- [14] P. Coordinator and P. Partners, "Manual for Tanned Leather."


- [15] JRC, “Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Tanning of Hides and Skins,” Eur. Comm., p. 290, 2013.
- [16] M. Gutterres, “Desenvolvimento Sustentável em Curtumes,” XVI Encontro Nac. da ABQTIC, pp. 1–16, 2003.
- [17] A. Econ, “Nota Interpretativa n.o 1/2004 2006.10.25,” Sect. da Indústria dos Curtumes, no. 351, pp. 1–6, 2006.historico/2717.html. (acedido a 20 de Fevereiro de 2018)
- [18] Soares. E.V., 2015. Bioquímica e Microbiologia – Cópia das transparências projetadas nas aulas teóricas, ISEP.
- [19] Vieira, H, 2013. “Caracterização de enzimas proteolíticas produzidas por bactérias de origem marinha”. Tese de mestrado em Engenharia Alimentar. Instituto Superior de Agronomia, Universidade de Lisboa.
- [20] Sorensen, N., 1991. “Novo Nordisk enzymes for the leather industry”. Denmark.
- [21] TFL, 1998. “Beamhouse: ecology meets economy: Oropon”.
- [22] Alexander, K., 1989. “Enzymes in the tannery: catalysts for progress?”. World Leather – August/September, pp. 38–39.
- [23] Feigel, T, 1998. “Use of enzymes in the beamhouse – possibilities and limitations”. World Leather – May, pp. 54–59.
- [24] Novozymes, 2013. Enzymes at work.
- [25] http://fontevelha.com/curtimento_vegetal.html, acedido a 22 de Junho de 2018.


Anexos

Anexo A – Fichas técnicas das enzimas

Neste anexo, irão ser apresentados a fichas técnicas das enzimas utilizadas a NewProABG e NewProAX.

Anexo A1 – Ficha técnica da enzima NewProABG







NewPro ABG

Valid from 2016-06-16

In this product the key enzyme activity is provided by
serine endoprotease that hydrolyzes internal peptide bonds

| PRODUCT CHARACTERISTICS/PROPERTIES | | CERTIFICATIONS | |
|---|-----------------------|--|--|
| Component name | Protease (Subtilisin) | <p>NewEnzymes is a company that provides exclusive products from Novozymes which has the following certifications:</p> <p>Novozymes is a signatory to United Nations Global Compact, United Nations Convention on Biological Diversity and report on our sustainability performance through Global Reporting Initiative (GRI).</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;">   </div> | |
| Activity | 0.12 AU-R/g | | |
| Color | Light brown | | |
| Physical form | Granulate | | |
| <i>Color can vary from batch to batch. Color intensity is not an indication of enzyme activity.</i> | | | |

| PRODUCT SPECIFICATION | | | |
|-----------------------|-------------|-------------|------|
| | Lower Limit | Upper Limit | Unit |
| Proteolytic unit/AU | 0.124 | 0.170 | /g |

| GM STATUS | PACKAGING |
|--|--|
| <p>This product is not a GMO.</p> <p>The enzyme product is manufactured by fermentation of a microorganism that is not present in the final product. The production organism is improved by means of modern biotechnology.</p> | <p>The product is available in different types of packaging. Please contact the sales representative for more information.</p> |

| STORAGE CONDITION |
|--|
| <p>Recommended storage: 0-25 °C (32-77 °F)</p> <p>Packaging must be kept intact, dry, and away from sunlight. Please follow the recommendations and use the product before the best before date to avoid the need for a higher dosage.</p> <p>Best before: You will find the best before date in the certificate of analysis or on the product label.</p> <p>The product gives optimal performance when stored as recommended and used prior to the best-before date.</p> <p>NewEnzymes guarantees delivery at least 3 months prior to the best-before date.</p> |

| SAFETY AND HANDLING PRECAUTIONS |
|--|
| <p>Enzymes are proteins. Inhalation of dust or aerosols may induce sensitization and may cause allergic reactions in sensitized individuals. Some enzymes may irritate the skin, eyes, and mucous membranes upon prolonged contact. See the MSDS or Safety Manual for further information regarding safe handling of the product and spills.</p> |

NewEnzymes

Rua Augusto Simões,
1042
4425-626 Pedrouços
Portugal


Tel.: +351 22 906 93 00
Fax.: +351 22 782 46 36

For more information, or for more office addresses, visit www.NewEnzymes.pt

Laws, regulations and/or third party rights may prevent customers from importing, using, processing and/or reselling the products described herein in a given manner. Without separate, written agreement between the customer and NewEnzymes to such effect, this document does not constitute a representation or warranty of any kind and is subject to change without further notice.

Anexo A2 – Ficha técnica da enzima NewProAX

Product Data Sheet
Valid from 2018-04-24



NewPro AX

In this product the key enzyme activity is provided by
Endo-amylase that hydrolyzes (1,4)-alpha-D-glucosidic linkages in starch polysaccharides
Serine endoprotease that hydrolyzes internal peptide bonds

PRODUCT CHARACTERISTICS/PROPERTIES

| | |
|----------------|---|
| Component name | Alpha-amylase Protease (Subtilisina) |
| Activity | 120 000 LVU/g |
| Color | Off-white |
| Physical form | Granulate |

Color can vary from batch to batch. Color intensity is not an indication of enzyme activity.

SAFETY AND HANDLING PRECAUTIONS



Enzymes are proteins. Inhalation of dust or aerosols may induce sensitization and may cause allergic reactions in sensitized individuals. Some enzymes may irritate the skin, eyes, and mucous membranes upon prolonged contact. See the MSDS or Safety Manual for further information regarding safe handling of the product and spills.

PRODUCT SPECIFICATION

| | Lower Limit | Upper Limit | Unit |
|----------------------|-------------|-------------|------|
| Proteolytic unit LVU | 121 500 | 152 550 | /g |

CERTIFICATIONS

NewEnzymes is a company that provides exclusive products from Novozymes which has the following certifications.
Novozymes is a signatory to United Nations Global Compact, United Nations Convention on Biological Diversity and report on our sustainability performance through Global Reporting Initiative (GRI).

GM STATUS

This product is not a GMO.

The enzyme product is manufactured by fermentation of a microorganism that is not present in the final product. The production organisms are improved by means of modern biotechnology.

PACKAGING

The product is available in different types of packaging. Please contact the sales representative for more information.

STORAGE CONDITION

Recommended storage: 0-25 °C (32-77 °F)

Packaging must be kept intact, dry, and away from sunlight. Please follow the recommendations and use the product before the best before date to avoid the need for a higher dosage.

Best before: You will find the best before date in the certificate of analysis or on the product label.

The product gives optimal performance when stored as recommended and used prior to the best-before date.

NewEnzymes guarantees delivery at least 3 months prior to the best-before date.

For more information, or for more office addresses, visit www.NewEnzymes.pt

Laws, regulations and/or third party rights may prevent customers from importing, using, processing and/or reselling the products described herein in a given manner. Without separate, written agreement between the customer and NewEnzymes to such effect, this document does not constitute a representation or warranty of any kind and is subject to change without further notice.

NewEnzymes

Rua Augusto Simões, 1042
4425-626 Pedrouços
Portugal

Tel.: +351 22 906 93 00
Fax.: +351 22 782 45 35

Anexo A3 – Ficha de aplicação da enzima NewProAX



Product application guideline

New Enzyme application technology can be used to achieve an improved gain in cutting yield, while retaining the desired quality features. NewPro AX is an enzyme formulation applied during the neutralization step for shaved wetblue stock, and is especially intended for soft articles.

Benefits

The final relaxed nature of the leather is closely related to the elastin network present in the grain layer.

Degrading the elastin after Cr-tanning relaxes the grain layer. This results in a larger obtained leather area without creating looseness, since the collagen itself is not affected.

Benefits include:

- Higher cutting yield without need for asset investment
- Less cutting loss, e.g., in flank section
- Extra profitability from area gains in excess of ca. 1%
- Improved embossing, softness and waterproof effect
- Excellent for goat skin production
- Brand mark softening

Performance

Due to the acid composition, the elastin is not affected by chromium during the tanning process. In contrast to Cr-tanned collagen, it is therefore susceptible to attack by special proteases.

After a 60-minute treatment with NewPro AX, the elastin is significantly degraded. Once elastin has been partially or totally degraded, the grain layer will relax, allowing the area to increase.

In the following retanning process, the partially opened matrix will be effectively stabilized and looseness will no longer be an issue.

The effect of the enzyme is also seen on scar tissue and brand marks. Once the elastin present in this structure is modified, embossing is improved, resulting in a more uniform pattern.

Usage

NewPro AX can be used for most leather types and leather articles. The NewPro AX concept is most suitable for softer leather types, such as soft shoe nappa, upholstery, car upholstery, gloving, and garment. NewPro AX can be used on a wide range of raw materials, including goat, sheep, pig, and cattle.

Application/ process type

The general application of NewPro AX on all wetblue stock is very simple, and requires minimal changes to the recipe. Neutralization conditions allow plenty of scope for optimizing the process.

After the tanning process, the wetblue is washed, sammied and shaved to the desired thickness. NewPro AX should be added to the drum in the neutralization process, preferably together with the sodium bicarbonate.

NewPro AX is an enzyme preparation. Like all enzymes, pH, temperature, and time are critical in ensuring the optimum effect.

The following standard conditions should apply:

| Raw material | Dosage (%) | Temperature (°C) | Processing time (min) |
|---------------------|------------|------------------|-----------------------|
| Upholstery | 0.5 – 0.6 | 35 – 40 | 60 – 120 |
| Car upholstery | 0.6 – 0.7 | 35 – 40 | 60 – 120 |
| Shoe nappa - cattle | 0.6 – 0.8 | 30 – 40 | 45 – 75 |
| Goat nappa | 0.6 – 0.8 | 30 – 40 | 60 – 90 |
| Sheep nappa | 0.5 – 0.6 | 30 – 40 | 45 – 75 |
| Goat gloving | 0.6 – 0.8 | 30 – 40 | 60 – 120 |

Table 1: Application of NewPro AX on different raw material.

The parameters are to some extent interlinked, i.e., a relatively low pH can be counteracted by a relatively high temperature, time, or dosage.

The application can be concluded with a washing step to eliminate the enzyme. Any residual enzyme will be inactivated during the retanning process, in which the pH value is less than 5, especially during fixation.

Safety, handling, and storage

Safety, handling, and storage guidelines are provided with all products.

NewEnzymes
Rua Augusto Simões, 1042
4425-626 Pedrouços
Portugal
Tel.: +351 22 906 93 00
Fax.: +351 22 782 45 35
Email: sales@newenzymes.pt
www.newenzymes.pt

Together with customers across a broad array of industries we create tomorrow's industrial biosolutions, improving our customers' business, and the use of our planet's resources. Read more at www.newenzymes.pt

Anexo B – Escolha da enzima

Neste anexo, irão ser apresentados 3 receitas que foram realizadas para se poder escolher a enzima a utilizar.

Anexo B1 – Ensaio Padrão

| ISEP - Dias Ruivo | | | Estudo processo floatter | | | | |
|--|-----|----------------------|--------------------------|-------------|------------------------------|----|------------------------------|
| Pele em wet-blue rebaixada a 1,8/2,0 mm | | | | | Data: 15/03/2018 - 16/3/2018 | | |
| Ensaio recurtume padrão | | | | | Fulão 12 | | |
| | | | | | Peso (kg) 5,300 | | |
| Operação | % | Produto | Temp ^a (°C) | Tempo (min) | Quantidade | | Controlo |
| Lavar | 380 | Água | 35 | | 20,1 | kg | |
| | 0,3 | Ácido Fórmico | | 5' | 0,016 | kg | pH=3,4 |
| | 1 | Decalin FS | | 40' | 0,053 | kg | pH=3,7 |
| Despejar banho / Lavar | | | | | | | |
| Recurtir | 100 | Água | 35 | | 5,3 | kg | |
| | 2 | Relugan GT50 | | 5' | 0,106 | kg | |
| | 1 | Corilene HLG | | 40' | 0,053 | kg | pH=4 |
| Neutralizar | 1,5 | Formiato de sódio | | 5' | 0,080 | kg | pH=4 |
| | 2,5 | Bicarbonato de sódio | | 120' | 0,080 | kg | pH=6,7 |
| Corte azul com verde de bromocresol; despejar banho / Lavar | | | | | | | |
| Tingir | 100 | Água | 30 | | 5,3 | kg | |
| | 3 | M7Polv | | 5' | 0,159 | kg | |
| | 4 | Castanho SGR | | | 0,212 | kg | |
| | 0,5 | Preto RA | | 60' | 0,027 | kg | A cor não atravessou a pele. |
| Recurtir | 3 | MD990 | | | 0,159 | kg | |
| | 3 | Lecoren | | | 0,159 | kg | |
| Engorduramento | 4 | AB-2 | | | 0,212 | kg | |
| | 6 | OLINOL 12MKE | | | 0,318 | kg | |
| | 1 | Corilene HLG | | 60' | 0,053 | kg | |
| Deixou-se trabalhar durante a noite e verificou-se intensidade na cor. | | | | | | | |
| | 100 | Água | 50 | | 5,3 | kg | |
| | 2% | Ácido fórmico | | 60' | 0,106 | kg | pH=4 |
| | 1% | Ácido fórmico | | 30' | 0,053 | kg | pH=4 (não esgotado) |
| | 2% | Ácido fórmico | | 60' | 0,106 | kg | pH=4 |
| | 1% | Ácido fórmico | | 60' | 0,053 | kg | pH=3,2/3,3 (esgotou) |
| Despejar banho / Lavar | | | | | | | |
| 1 noite em repouso; Estira (1,4/1,5 na máquina); Vácuo 60°C - 1 minuto; Estufa morna; Amaciar; Bater a seco - 5,5+3 horas; Amaciar | | | | | | | |

Anexo B2 – Ensaio com a Enzima NewProABG

| ISEP - Dias Ruivo | | | Estudo processo floatter | | | | |
|---|------|----------------------|--------------------------|-------------|------------------------------|----|------------------------------|
| Pele em wet-blue rebaixada a 1,8/2,0 mm | | | | | Data: 19/03/2018 - 20/3/2018 | | |
| Ensaio com a enzima NewProABG | | | | | Fulão 12 | | |
| | | | | | Peso (kg) 3,378 | | |
| Operação | % | Produto | Temp ^a (°C) | Tempo (min) | Quantidade | | Controlo |
| Lavar | 380 | Água | 35 | | 12,8 | kg | |
| | 0,3 | Ácido Fórmico | | 5' | 0,010 | kg | pH=3,4 |
| | 1 | Decalin FS | | 40' | 0,034 | kg | pH=3,7 |
| Despejar banho / Lavar | | | | | | | |
| Recurtir | 100 | Água | 35 | | 3,4 | kg | |
| | 2 | Relugan GT50 | | 5' | 0,068 | kg | |
| | 1 | Corilene HLG | | 40' | 0,034 | kg | pH=3,9 |
| Neutralizar | 0,1 | Formiato de sódio | | 5' | 0,0034 | kg | pH=3,9 |
| | 0,2 | Bicarbonato de sódio | | 30' | 0,0068 | kg | pH=4 |
| | 0,2 | NewProABG (pH=4) | 40 | 120' | 0,0068 | kg | |
| Deixou-se a trabalhar de noite. pH=4 | | | | | | | |
| Neutralizar | 1,5 | Formiato de sódio | | 5' | 0,051 | | pH=4,5 |
| | 2,5 | Bicarbonato de sódio | | 90' | 0,085 | | pH=6,7 |
| Despejar banho / Lavar | | | | | | | |
| Tingir | 100 | Água | 30 | | 3,4 | kg | |
| | 3 | M7Polv | | 5' | 0,101 | kg | |
| | 4 | Castanho SGR | | | 0,135 | kg | |
| | 0,5 | Preto RA | | 60' | 0,017 | kg | A cor não atravessou a pele. |
| Recurtir | 3 | MD990 | | | 0,101 | kg | |
| | 3 | Lecoren | | | 0,101 | kg | |
| Engorduramento | 4 | AB-2 | | | 0,135 | kg | |
| | 6 | OLINOL 12MKE | | | 0,203 | kg | |
| | 1 | Corilene HLG | | 60' | 0,034 | kg | |
| Deixou-se trabalhar durante a noite e verificou-se intensidade na cor. | | | | | | | |
| | 100 | Água | 50 | | 3,4 | kg | |
| | 2% | Ácido fórmico | | 60' | 0,068 | kg | pH=4 |
| | 1% | Ácido fórmico | | 30' | 0,034 | kg | pH=4 (não esgotado) |
| | 0,5% | Ácido fórmico | | 30' | 0,017 | kg | pH=4 |
| | 1% | Ácido fórmico | | 40' | 0,034 | kg | pH=3,2/3,3 (esgotou) |
| Despejar banho / Lavar | | | | | | | |
| 1 noite em repouso; Estira (1,4/1,5 na máquina); Vácuo 60°C - 1 minuto; Estufa morna; Amaciar; Bater a seco - 5,5+3 horas; Amaciar | | | | | | | |

Anexo B3 – Ensaio com a Enzima NewProAX

| ISEP - Dias Ruivo | | | Estudo processo floatter | | | | |
|--|------|----------------------|--------------------------|-------------|------------------------------|----|------------------------------|
| Pele em wet-blue rebaixada a 1,8/2,0 mm | | | | | Data: 21/03/2018 - 23/3/2018 | | |
| Ensaio com a enzima NewProAX | | | | | Fulão 12 | | |
| | | | | | Peso (kg) 3,836 | | |
| Operação | % | Produto | Temp ^a (°C) | Tempo (min) | Quantidade | | Controlo |
| Lavar | 380 | Água | 35 | | 14,6 | kg | |
| | 0,3 | Ácido Fórmico | | 5' | 0,012 | kg | pH=3,4 |
| | 1 | Decalin FS | | 40' | 0,038 | kg | pH=3,7 |
| Despejar banho / Lavar | | | | | | | |
| Recurtir | 100 | Água | 35 | | 3,8 | kg | |
| | 2 | Relugan GT50 | | 5' | 0,077 | kg | |
| | 1 | Corilene HLG | | 40' | 0,038 | kg | pH=3,9 |
| Neutralizar | 1,5 | Formiato de sódio | | 5' | 0,058 | kg | pH=4 |
| | 1,2 | Bicarbonato de sódio | | 90' | 0,046 | kg | pH=5,5 |
| | 0,5 | NewProAX(pH=5,5) | 40 | 120' | 0,019 | kg | |
| Deixou-se a trabalhar de noite. pH=5,5 | | | | | | | |
| Neutralizar | 1,3 | Bicarbonato de sódio | | 60' | 0,050 | | pH=6,7 |
| Verificou-se cor azul ao corte. Despejar banho / Lavar | | | | | | | |
| Tingir | 100 | Água | 30 | | 3,8 | kg | |
| | 3 | M7Polv | | 5' | 0,115 | kg | |
| | 4 | Castanho SGR | | | 0,153 | kg | |
| | 0,5 | Preto RA | | 60' | 0,019 | kg | A cor não atravessou a pele. |
| Recurtir | 3 | MD990 | | | 0,115 | kg | |
| | 3 | Lecoren | | | 0,115 | kg | |
| Engorduramento | 4 | AB-2 | | | 0,153 | kg | |
| | 6 | OLINOL 12MKE | | | 0,230 | kg | |
| | 1 | Corilene HLG | | 60' | 0,038 | kg | |
| Deixou-se trabalhar durante a noite e verificou-se intensidade na cor. | | | | | | | |
| | 100 | Água | 50 | | 3,8 | kg | |
| | 2,5% | Ácido fórmico | | 40' | 0,096 | kg | pH=4 |
| | 2% | Ácido fórmico | | 60' | 0,077 | kg | pH=3,7 (não esgotado) |
| | 1% | Ácido fórmico | | 60' | 0,038 | kg | pH=3,4/3,7 (esgotado) |
| Despejar banho / Lavar | | | | | | | |
| 1 noite em repouso; Estira (1,4/1,5 na máquina); Vácuo 60°C - 1 minuto; Estufa morna; Amaciar; Bater a seco - 5,5+3 horas; Amaciar | | | | | | | |

Anexo C – Escolha da percentagem da enzima

Neste anexo encontram-se os 4 ensaios realizados com a enzima escolhida e com a percentagem de 0,5, 0,5, 1 e 1,5 respetivamente.

Anexo C1 – Ensaio com 0,5 % da enzima NewProAX

| ISEP - Dias Ruivo | | | Estudo processo floatter | | | | |
|---|-----|----------------------|--------------------------|-------------|------------------------------|----|------------------------------|
| Pele em wet-blue rebaixada a 1,8/2,0 mm | | | | | Data: 27/03/2018 - 29/3/2018 | | |
| Ensaio com a enzima NewProAX | | | | | Fulão 12 | | |
| | | | | | Peso (kg) 4,121 | | |
| Operação | % | Produto | Temp ^a (°C) | Tempo (min) | Quantidade | | Controlo |
| Lavar | 380 | Água | 35 | | 15,7 | kg | |
| | 0,3 | Ácido Fórmico | | 5' | 0,012 | kg | pH=3,4 |
| | 1 | Decalin FS | | | 0,041 | kg | |
| | 3 | Pluramide F100 | | 120' | 0,124 | kg | pH=3,7 |
| Despejar banho / Lavar | | | | | | | |
| Recurtir | 100 | Água | 35 | | 4,1 | kg | |
| | 2 | Relugan GT50 | | 5' | 0,082 | kg | |
| | 1 | Corilene HLG | | 40' | 0,041 | kg | pH=4 |
| Neutralizar | 1,5 | Formiato de sódio | | 5' | 0,062 | kg | pH=4,3 |
| | 1 | Bicarbonato de sódio | | 40' | 0,041 | kg | pH=5,5 |
| | 0,5 | NewProAX(pH=5,5) | 40 | 120' | 0,021 | kg | |
| Deixou-se a trabalhar de noite. pH=5,5 | | | | | | | |
| Neutralizar | 1,5 | Bicarbonato de sódio | | 60' | 0,062 | | pH=6,7 |
| Verificou-se cor azul ao corte. Despejar banho / Lavar | | | | | | | |
| Tingir | 100 | Água | 30 | | 4,1 | kg | |
| | 3 | M7Polv | | 5' | 0,124 | kg | |
| | 4 | Castanho SGR | | | 0,165 | kg | |
| | 0,5 | Preto RA | | 60' | 0,021 | kg | A cor não atravessou a pele. |
| Recurtir | 3 | MD990 | | | 0,124 | kg | |
| | 4 | AB-2 | | | 0,165 | kg | |
| Engorduramento | 10 | OLINOL 12MKE | | | 0,412 | kg | |
| | 1 | Corilene HLG | | 90' | 0,041 | kg | |
| Deixou-se trabalhar durante a noite e verificou-se intensidade na cor. | | | | | | | |
| | 100 | Água | 50 | | 4,1 | kg | |
| | 3% | Ácido fórmico | | 60' | 0,124 | kg | pH=4 |
| | 3% | Ácido fórmico | | 60' | 0,124 | kg | pH=3,2/3,3 (Bem esgotado) |
| Despejar banho / Lavar | | | | | | | |
| 6 horas de repouso ; Estira (1,4/1,5 na máquina); Vácuo 60°C - 1 minuto; Estufa morna; Amaciar; Bater a seco - 5,5+3 horas; Amaciar | | | | | | | |

Anexo C2 – Ensaio com 0,5 % da Enzima NewProAX

| ISEP - Dias Ruivo | | | Estudo processo floatter | | | | |
|--|-----|----------------------|--------------------------|-------------|---------------------------|----|------------------------------|
| Pele em wet-blue rebaixada a 1,8/2,0 mm | | | | | Data: 2/4/2018 - 4/4/2018 | | |
| Ensaio com a enzima NewProAX | | | | | Fulão 12 | | |
| | | | | | Peso (kg) 4,530 | | |
| Operação | % | Produto | Temp ^a (°C) | Tempo (min) | Quantidade | | Controlo |
| Lavar | 380 | Água | 35 | | 17,2 | kg | |
| | 0,3 | Ácido Fórmico | | 5' | 0,014 | kg | pH=3,4 |
| | 1 | Decalin FS | | | 0,045 | kg | |
| | 3 | Pluramide F100 | | 120' | 0,136 | Kg | pH=3,7 |
| Despejar banho / Lavar | | | | | | | |
| Recurtir | 100 | Água | 35 | | 4,5 | kg | |
| | 2 | Relugan GT50 | | 5' | 0,091 | kg | |
| | 1 | Corilene HLG | | 40' | 0,045 | kg | pH=4 |
| Neutralizar | 1,5 | Formiato de sódio | | 5' | 0,068 | kg | pH=4,3 |
| | 1 | Bicarbonato de sódio | | 40' | 0,045 | kg | pH=5,5 |
| | 0,5 | NewProAX(pH=5,5) | 40 | 120' | 0,023 | kg | |
| Deixou-se a trabalhar de noite. pH=5,5 | | | | | | | |
| Neutralizar | 1,5 | Bicarbonato de sódio | | 60' | 0,068 | | pH=6,7 |
| Verificou-se cor azul ao corte. Despejar banho / Lavar | | | | | | | |
| Tingir | 100 | Água | 30 | | 4,5 | kg | |
| | 3 | M7Polv | | 5' | 0,136 | kg | |
| | 4 | Castanho SGR | | | 0,181 | kg | |
| | 0,5 | Preto RA | | 60' | 0,023 | kg | A cor não atravessou a pele. |
| Recurtir | 3 | MD990 | | | 0,136 | kg | |
| | 4 | AB-2 | | | 0,181 | kg | |
| Engorduramento | 10 | OLINOL 12MKE | | | 0,453 | kg | |
| | 1 | Corilene HLG | | 90' | 0,045 | kg | |
| Deixou-se trabalhar durante a noite e verificou-se intensidade na cor. | | | | | | | |
| | 100 | Água | 50 | | 4,5 | kg | |
| | 2 | Ácido fórmico | | 60' | 0,091 | kg | pH=4 |
| | 2 | Ácido fórmico | | 60' | 0,091 | kg | pH=3,7 |
| | 2 | Ácido fórmico | | 60' | 0,091 | kg | pH=3,2/3,3 (Bem esgotado) |
| Despejar banho / Lavar | | | | | | | |
| 1 noite em repouso; Estira (1,4/1,5 na máquina); Vácuo 60°C - 1 minuto; Estufa morna; Amaciar; Bater a seco - 5,5+3 horas; Amaciar | | | | | | | |

Anexo C3 – Ensaio com 1 % da Enzima NewProAX

| ISEP - Dias Ruivo | | | Estudo processo floatter | | | | |
|---|-----|----------------------|--------------------------|-------------|---------------------------|----|------------------------------|
| Pele em wet-blue rebaixada a 1,8/2,0 mm | | | | | Data: 4/4/2018 - 6/4/2018 | | |
| Ensaio com a enzima NewProAX | | | | | Fulão 12 | | |
| | | | | | Peso (kg) 4,624 | | |
| Operação | % | Produto | Temp ^a (°C) | Tempo (min) | Quantidade | | Controlo |
| Lavar | 380 | Água | 35 | | 17,6 | kg | |
| | 0,3 | Ácido Fórmico | | 5' | 0,014 | kg | pH=3,4 |
| | 1 | Decalin FS | | | 0,046 | kg | |
| | 3 | Pluramide F100 | | 120' | 0,139 | Kg | pH=3,7 |
| Despejar banho / Lavar | | | | | | | |
| Recurtir | 100 | Água | 35 | | 4,6 | kg | |
| | 2 | Relugan GT50 | | 5' | 0,092 | kg | |
| | 1 | Corilene HLG | | 40' | 0,046 | kg | pH=4 |
| Neutralizar | 1,5 | Formiato de sódio | | 5' | 0,069 | kg | pH=4,3 |
| | 1 | Bicarbonato de sódio | | 40' | 0,046 | kg | pH=5,5 |
| | 1 | NewProAX(pH=5,5) | 40 | 120' | 0,046 | kg | |
| Deixou-se a trabalhar de noite. pH=5,5 | | | | | | | |
| Neutralizar | 1,5 | Bicarbonato de sódio | | 60' | 0,069 | | pH=6,7 |
| Verificou-se cor azul ao corte. Despejar banho / Lavar | | | | | | | |
| Tingir | 100 | Água | 30 | | 4,6 | kg | |
| | 3 | M7Polv | | 5' | 0,139 | kg | |
| | 4 | Castanho SGR | | | 0,185 | kg | |
| | 0,5 | Preto RA | | 60' | 0,023 | kg | A cor não atravessou a pele. |
| Recurtir | 3 | MD990 | | | 0,139 | kg | |
| | 4 | AB-2 | | | 0,185 | kg | |
| Engorduramento | 10 | OLINOL 12MKE | | | 0,462 | kg | |
| | 1 | Corilene HLG | | 90' | 0,046 | kg | |
| Deixou-se trabalhar durante a noite e verificou-se intensidade na cor. | | | | | | | |
| | 100 | Água | 50 | | 4,6 | kg | |
| | 3 | Ácido fórmico | | 60' | 0,139 | kg | pH=4 |
| | 3 | Ácido fórmico | | 60' | 0,139 | kg | pH=3,2/3,3 (Bem esgotado) |
| Despejar banho / Lavar | | | | | | | |
| 1 noite em repouso; Estira (1,4/1,5 na máquina); Vácuo 60°C - 1 minuto; Estufa morna; Amaciar; Bater a seco - 5,5+3 horas; Amaciar | | | | | | | |

Anexo C4 – Ensaio com 1,5% da Enzima NewProAX

| ISEP - Dias Ruivo | | | Estudo processo floatter | | | | |
|---|-----|----------------------|--------------------------|-------------|----------------------------|----|------------------------------|
| Pele em wet-blue rebaixada a 1,8/2,0 mm | | | | | Data: 9/4/2018 - 10/4/2018 | | |
| Ensaio com a enzima NewProAX | | | | | Fulão 12 | | |
| | | | | | Peso (kg) 4,161 | | |
| Operação | % | Produto | Temp ^a (°C) | Tempo (min) | Quantidade | | Controlo |
| Lavar | 380 | Água | 35 | | 15,8 | kg | |
| | 0,3 | Ácido Fórmico | | 5' | 0,012 | kg | pH=3,4 |
| | 1 | Decalin FS | | | 0,042 | kg | |
| | 3 | Pluramide F100 | | 120' | 0,125 | Kg | pH=3,7 |
| Despejar banho / Lavar | | | | | | | |
| Recurtir | 100 | Água | 35 | | 4,2 | kg | |
| | 2 | Relugan GT50 | | 5' | 0,083 | kg | |
| | 1 | Corilene HLG | | 40' | 0,042 | kg | pH=4 |
| Neutralizar | 1,5 | Formiato de sódio | | 5' | 0,062 | kg | pH=4,3 |
| | 1 | Bicarbonato de sódio | | 40' | 0,042 | kg | pH=5,5 |
| | 1,5 | NewProAX(pH=5,5) | 40 | 120' | 0,062 | kg | |
| Deixou-se a trabalhar de noite. pH=5,5 | | | | | | | |
| Neutralizar | 1,5 | Bicarbonato de sódio | | 60' | 0,062 | | pH=6,7 |
| Verificou-se cor azul ao corte. Despejar banho / Lavar | | | | | | | |
| Tingir | 100 | Água | 30 | | 4,2 | kg | |
| | 3 | M7Polv | | 5' | 0,125 | kg | |
| | 4 | Castanho SGR | | | 0,166 | kg | |
| | 0,5 | Preto RA | | 60' | 0,021 | kg | A cor não atravessou a pele. |
| Recurtir | 3 | MD990 | | | 0,125 | kg | |
| | 4 | AB-2 | | | 0,166 | kg | |
| Engorduramento | 10 | OLINOL 12MKE | | | 0,416 | kg | |
| | 1 | Corilene HLG | | 90' | 0,042 | kg | |
| Deixou-se trabalhar durante a noite e verificou-se intensidade na cor. | | | | | | | |
| | 100 | Água | 50 | | 4,2 | kg | |
| | 3 | Ácido fórmico | | 60' | 0,125 | kg | pH=3,4 (Não esgotou) |
| | 2 | Ácido fórmico | | 60' | 0,084 | kg | pH=3,1 (Bem esgotado) |
| Despejar banho / Lavar | | | | | | | |
| 1 noite em repouso; Estira (1,4/1,5 na máquina); Vácuo 60°C - 1 minuto; Estufa morna; Amaciar; Bater a seco - 5,5+3 horas; Amaciar | | | | | | | |

Anexo D – Escolha de um novo método padrão

Neste anexo, irão ser apresentados 5 receitas que foram realizadas para se decidir uma nova pele padrão.

Anexo D1 – Ensaio Padrão I

| ISEP - Dias Ruivo | | | Estudo processo floatter | | | | |
|---|-----|----------------------|--------------------------|-------------|-----------------------------|----|------------------------------|
| Pele em wet-blue rebaixada a 1,8/2,0 mm | | | | | Data: 12/4/2018 - 13/4/2018 | | |
| Ensaio padrão | | | | | Fulão 12 | | |
| | | | | | Peso (kg) 4,000 | | |
| Operação | % | Produto | Temp ^a (°C) | Tempo (min) | Quantidade | | Controlo |
| Lavar | 380 | Água | 35 | | 15 | kg | |
| | 0,3 | Ácido Fórmico | | 5' | 0,012 | kg | pH=3,4 |
| | 1 | Decalin FS | | | 0,040 | kg | |
| | 3 | Pluramide F100 | | 120' | 0,120 | Kg | pH=3,7 |
| Despejar banho / Lavar | | | | | | | |
| Recurtir | 100 | Água | 35 | | 4,0 | kg | |
| | 3 | ML58N Super | | 20' | 0,120 | kg | |
| | 1 | Corilene HLG | | 40' | 0,030 | kg | pH=4 |
| Neutralizar | 1 | Sulfito de sódio | | 60' | 0,030 | kg | pH=4,8 |
| | 2,5 | Bicarbonato de sódio | | | 0,100 | kg | |
| Deixou-se a trabalhar de noite. Verificou-se cor azul intenso ao corte e pH=6,7. Despejar banho/Lavar | | | | | | | |
| Tingir | 100 | Água | 30 | | 4,0 | kg | |
| | 3 | M7Polv | | 5' | 0,120 | kg | |
| | 4 | Castanho SGR | | | 0,160 | kg | |
| | 0,5 | Preto RA | | 60' | 0,020 | kg | A cor não atravessou a pele. |
| Engorduramento | 2 | IM-24F | | | 0,080 | kg | |
| | 2 | MD990 | | | 0,080 | kg | |
| | 2 | AB-2 | | 30' | 0,080 | kg | |
| | 10 | Morbidan Wa | | | 0,400 | kg | |
| | 1 | Corilene HLG | | | 0,030 | kg | |
| | 1 | Decalin FS | | 120' | 0,030 | kg | Atravessou e cor intensa. |
| | 100 | Água | 50 | 90' | 4,0 | kg | |
| | 3 | Ácido fórmico | | 60' | 0,120 | kg | pH=4 (Não esgotou) |
| | 3 | Ácido fórmico | | 60' | 0,120 | kg | pH=3,2/3,3 (Bem esgotado) |
| Despejar banho / Lavar | | | | | | | |
| 1 noite em repouso; Estira (1,4/1,5 na máquina); Vácuo 60°C - 1 minuto; Estufa morna; Amaciar; Bater a seco - 5,5+3 horas; Amaciar | | | | | | | |

Anexo D2 – Ensaio Padrão II

| ISEP - Dias Ruivo | | | Estudo processo floatter | | | | |
|---|-----|----------------------|--------------------------|-------------|-----------------------------|----|------------------------------|
| Pele em wet-blue rebaixada a 1,8/2,0 mm | | | | | Data: 17/4/2018 - 18/4/2018 | | |
| Ensaio padrão | | | | | Fulão 12 | | |
| | | | | | Peso (kg) 3,052 | | |
| Operação | % | Produto | Temp ^a (°C) | Tempo (min) | Quantidade | | Controlo |
| Lavar | 380 | Água | 35 | | 11,6 | kg | |
| | 0,3 | Ácido Fórmico | | 5' | 0,09 | kg | pH=3,4 |
| | 1 | Decalin FS | | | 0,030 | kg | |
| | 3 | Pluramide F100 | | 120' | 0,091 | Kg | pH=3,7 |
| Despejar banho / Lavar | | | | | | | |
| Recurtir | 100 | Água | 35 | | 3,0 | kg | |
| | 3 | ML58N Super | | 20' | 0,091 | kg | |
| | 1 | Corilene HLG | | 40' | 0,030 | kg | pH=4 |
| Neutralizar | 1 | Sulfito de sódio | | 60' | 0,030 | kg | pH=4,5-4,8 |
| | 2,5 | Bicarbonato de sódio | | | 0,076 | kg | |
| Deixou-se a trabalhar de noite. Verificou-se cor azul intenso ao corte e pH=6,7. Despejar banho/Lavar | | | | | | | |
| Tingir | 100 | Água | 30 | | 3,0 | kg | |
| | 3 | M7Polv | | 5' | 0,091 | kg | |
| | 4 | Castanho SGR | | | 0,122 | kg | |
| | 0,5 | Preto RA | | 60' | 0,015 | kg | A cor não atravessou a pele. |
| Engorduramento | 2 | IM-24F | | | 0,061 | kg | |
| | 2 | MD990 | | | 0,061 | kg | |
| | 2 | AB-2 | | 30' | 0,061 | kg | |
| | 10 | OLINOL 12MKE | | | 0,305 | kg | |
| | 1 | Corilene HLG | | | 0,030 | kg | |
| | 1 | Decalin FS | | 120' | 0,030 | kg | Atravessou e cor intensa. |
| | 100 | Água | 50 | 90' | 3,0 | kg | |
| | 3 | Ácido fórmico | | 60' | 0,091 | kg | pH=4 (Não esgotou) |
| | 3 | Ácido fórmico | | 60' | 0,091 | kg | pH=3,2/3,3 (Bem esgotado) |
| Despejar banho / Lavar | | | | | | | |
| 1 noite em repouso; Estira (1,4/1,5 na máquina); Vácuo 60°C - 1 minuto; Estufa morna; Amaciar; Bater a seco - 5,5+3 horas; Amaciar | | | | | | | |

Anexo D3 – Ensaio Padrão III

| ISEP - Dias Ruivo | | | | Estudo processo floatter | | | |
|---|-----|----------------------|------------------------|--------------------------|-----------------------------|----|------------------------------|
| Pele em wet-blue rebaixada a 1,8/2,0 mm | | | | | Data: 23/4/2018 - 24/4/2018 | | |
| Ensaio padrão | | | | | Fulão 12 | | |
| | | | | | Peso (kg) 4,700 | | |
| Operação | % | Produto | Temp ^a (°C) | Tempo (min) | Quantidade | | Controlo |
| Lavar | 380 | Água | 35 | | 18,0 | kg | |
| | 0,3 | Ácido Fórmico | | 5' | 0,014 | kg | pH=3,4 |
| | 1 | Decalin FS | | | 0,047 | kg | |
| | 3 | Pluramide F100 | | 120' | 0,141 | Kg | pH=3,7 |
| Despejar banho / Lavar | | | | | | | |
| Recurtir | 100 | Água | 35 | | 4,7 | kg | |
| | 3 | ML58N Super | | 20' | 0,141 | kg | |
| | 1 | Corilene HLG | | 40' | 0,047 | kg | pH=4 |
| Neutralizar | 1 | Sulfito de sódio | | 60' | 0,047 | kg | pH=4,5-4,8 |
| | 2,5 | Bicarbonato de sódio | | | 0,118 | kg | |
| Deixou-se a trabalhar de noite. Verificou-se cor azul intenso ao corte e pH=6,7. Despejar banho/Lavar | | | | | | | |
| Tingir | 100 | Água | 30 | | 4,7 | kg | |
| | 3 | M7Polv | | 5' | 0,141 | kg | |
| | 4 | Castanho SGR | | | 0,188 | kg | |
| | 0,5 | Preto RA | | 60' | 0,024 | kg | A cor não atravessou a pele. |
| Engorduramento | 6 | AB-2 | | 20' | 0,282 | kg | |
| | 8 | IM2-AB | | | 0,376 | kg | |
| | 2 | IM-24F | | 30' | 0,094 | kg | |
| | 1 | Corilene HLG | | 30' | 0,047 | kg | |
| | 1 | Decalin FS | | 120' | 0,047 | kg | Atravessou e cor intensa. |
| | 100 | Água | 50 | 90' | 4,7 | kg | |
| | 3 | Ácido fórmico | | 60' | 0,141 | kg | pH=4 (Não esgotou) |
| | 1 | Ácido fórmico | | 60' | 0,047 | kg | pH=3,2/3,3 (Bem esgotado) |
| Despejar banho / Lavar | | | | | | | |
| 1 noite em repouso; Estira (1,4/1,5 na máquina); Vácuo 60°C - 1 minuto; Estufa morna; Amaciar; Bater a seco - 5,5+3 horas; Amaciar | | | | | | | |

Anexo D4 – Ensaio Padrão IV

| ISEP - Dias Ruivo | | | Estudo processo floatter | | | | |
|---|-----|----------------------|--------------------------|-------------|-----------------------------|----|------------------------------|
| Pele em wet-blue rebaixada a 1,8/2,0 mm | | | | | Data: 25/4/2018 - 26/4/2018 | | |
| Ensaio padrão | | | | | Fulão 12 | | |
| | | | | | Peso (kg) 3,912 | | |
| Operação | % | Produto | Temp ^a (°C) | Tempo (min) | Quantidade | | Controlo |
| Lavar | 380 | Água | 35 | | 14,9 | kg | |
| | 0,3 | Ácido Fórmico | | 5' | 0,012 | kg | pH=3,4 |
| | 1 | Decalin FS | | | 0,039 | kg | |
| | 3 | Pluramide F100 | | 120' | 0,117 | Kg | pH=3,7 |
| Despejar banho / Lavar | | | | | | | |
| Recurtir | 100 | Água | 35 | | 3,9 | kg | |
| | 3 | ML58N Super | | 5' | 0,117 | kg | |
| | 1 | Corilene HLG | | 40' | 0,039 | kg | pH=4 |
| Neutralizar | 1 | Sulfito de sódio | | 60' | 0,039 | kg | pH=4,5-4,8 |
| | 2,5 | Bicarbonato de sódio | | | 0,098 | kg | |
| Deixou-se a trabalhar de noite. Verificou-se cor azul intenso ao corte e pH=6,7. Despejar banho/Lavar | | | | | | | |
| Tingir | 100 | Água | 30 | | 3,9 | kg | |
| | 3 | M7Polv | | 5' | 0,117 | kg | |
| | 4 | Castanho SGR | | | 0,156 | kg | |
| | 0,5 | Preto RA | | 60' | 0,020 | kg | A cor não atravessou a pele. |
| Engorduramento | 6 | IM-24F | | | 0,235 | kg | |
| | 10 | OLINOL 12MKE | | | 0,391 | kg | |
| | 1 | Corilene HLG | | | 0,039 | kg | |
| | 1 | Decalin FS | | 150' | 0,039 | kg | Atravessou e cor intensa. |
| | 100 | Água | 50 | 30' | 3,9 | kg | |
| | 3 | Ácido fórmico | | 30' | 0,117 | kg | pH=3,7 (Não esgotou) |
| | 3 | Ácido fórmico | | 90' | 0,117 | kg | pH=3,2/3,3 (Bem esgotado) |
| Despejar banho / Lavar | | | | | | | |
| 1 noite em repouso; Estira (1,4/1,5 na máquina); Vácuo 60°C - 1 minuto; Estufa morna; Amaciar; Bater a seco - 5,5+3 horas; Amaciar | | | | | | | |

Anexo D5 – Ensaio padrão V

| ISEP - Dias Ruivo | | | Estudo processo floatter | | | | |
|--|-----|----------------------|--------------------------|-------------|-----------------------------|----|------------------------------|
| Pele em wet-blue rebaixada a 1,8/2,0 mm | | | | | Data: 14/5/2018 - 15/5/2018 | | |
| Ensaio padrão | | | | | Fulão 12 | | |
| | | | | | Peso (kg) 5,200 | | |
| Operação | % | Produto | Temp ^a (°C) | Tempo (min) | Quantidade | | Controlo |
| Lavar | 380 | Água | 35 | | 20 | kg | |
| | 0,3 | Ácido Fórmico | | 5' | 0,016 | kg | pH=3,4 |
| | 1 | Decalin FS | | | 0,052 | kg | |
| | 3 | Pluramide F100 | | 120' | 0,160 | Kg | pH=3,7 |
| Despejar banho / Lavar | | | | | | | |
| Recurtir | 100 | Água | 35 | | 5,2 | kg | |
| | 3 | ML58N Super | | 5' | 0,160 | kg | |
| | 1 | Corilene HLG | | 40' | 0,052 | kg | pH=4 |
| Neutralizar | 1 | Sulfito de sódio | | 30' | 0,052 | kg | |
| | 2,5 | Bicarbonato de sódio | | | 0,130 | kg | |
| Deixou-se a trabalhar durante a noite. Verificou-se corte azul intenso e pH = 6,7. Despejar banho/Lavar | | | | | | | |
| Tingir | 100 | Água | 30 | | 5,2 | kg | |
| | 3 | M7Polv | | 5' | 0,160 | kg | |
| | 4 | Castanho SGR | | | 0,208 | kg | |
| | 0,5 | Preto RA | | 60' | 0,026 | kg | A cor não atravessou a pele. |
| Engorduramento | 2 | IM-24F | | | 0,104 | kg | |
| | 10 | OLINOL 12MKE | | | 0,520 | kg | |
| | 1 | Corilene HLG | | | 0,052 | kg | |
| | 1 | Decalin FS | | 150' | 0,052 | kg | Atravessou e cor intensa. |
| | 100 | Água | 50 | 60' | 5,2 | kg | |
| | 3 | Ácido fórmico | | 60' | 0,160 | kg | pH=3,7 (Não esgotou) |
| | 3 | Ácido fórmico | | 30' | 0,160 | kg | pH=3,2/3,3 (Bem esgotado) |
| Despejar banho / Lavar | | | | | | | |
| 1 noite em repouso; Estira (1,4/1,5 na máquina); Pregar (2 dias) ; Amaciar; Bater a seco – 5 horas; Amaciar | | | | | | | |

Anexo E – Ensaios com a enzima escolhida

Neste anexo, irão ser apresentados 3 receitas que foram realizadas com a nova pele padrão escolhida e utilizando a enzima anteriormente selecionada NewProAX com 0,25,0,5 e 1 %.

Anexo E1 – Ensaio com 0,25 % de NewProAX

| ISEP - Dias Ruivo | | | | Estudo processo floatter | | | |
|--|------|----------------------|------------------------|--------------------------|---------------------------|----|---------------------------|
| Pele em wet-blue rebaixada a 1,8/2,0 mm | | | | | Data: 5/6/2018 - 6/6/2018 | | |
| Ensaio com a enzima NewProAX | | | | | Fulão 12 | | |
| | | | | | Peso (kg) 4,600 | | |
| Operação | % | Produto | Temp ^a (°C) | Tempo (min) | Quantidade | | Controlo |
| Lavar | 380 | Água | 35 | | 17 | kg | |
| | 0,3 | Ácido Fórmico | | 5' | 0,014 | kg | pH=3,4 |
| | 1 | Decalin FS | | | 0,046 | kg | |
| | 3 | Pluramide F100 | | 120' | 0,138 | Kg | pH=3,7 |
| Despejar banho / Lavar | | | | | | | |
| Recurtir | 100 | Água | 35 | | 4,6 | kg | |
| | 3 | ML58N Super | | 5' | 0,138 | kg | |
| | 1 | Corilene HLG | | 40' | 0,046 | kg | pH=4 |
| Neutralizar | 1 | Sulfito de sódio | | 30' | 0,046 | kg | |
| | 1,5 | Bicarbonato de sódio | | 60' | 0,069 | kg | pH=5,5 |
| | 0,25 | NewProAX | 40 | (noite) | 0,012 | kg | |
| | 1 | Bicarbonato de sódio | | 60' | 0,046 | kg | pH=6,7 (cor azul intenso) |
| Despejar banho/Lavar | | | | | | | |
| Tingir | 100 | Água | 30 | | 4,6 | kg | |
| | 3 | M7Polv | | 5' | 0,138 | kg | |
| | 4 | Castanho SGR | | | 0,184 | kg | |
| | 0,5 | Preto RA | | 60' | 0,023 | kg | A cor atravessou a pele. |
| Engorduramento | 2 | IM-24F | | | 0,092 | kg | |
| | 10 | OLINOL 12MKE | | | 0,460 | kg | |
| | 1 | Corilene HLG | | | 0,046 | kg | |
| | 1 | Decalin FS | | 120' | 0,046 | kg | Cor intensa. |
| | 100 | Água | 50 | 30' | 4,6 | kg | |
| | 3 | Ácido fórmico | | 30' | 0,138 | kg | pH=3,7 (Não esgotou) |
| | 3 | Ácido fórmico | | 60' | 0,138 | kg | pH=3,2/3,3 (Bem esgotado) |
| Despejar banho / Lavar | | | | | | | |
| 1 noite em repouso; Estira (1,4/1,5 na máquina); Pregar (2 dias) ; Amaciar; Bater a seco – 5 horas; Amaciar | | | | | | | |

Anexo E2 – Ensaio com 0,5 % de NewProAX

| ISEP - Dias Ruivo | | | Estudo processo floatter | | | | |
|--|-----|----------------------|--------------------------|-------------|---------------------------|----|---------------------------|
| Pele em wet-blue rebaixada a 1,8/2,0 mm | | | | | Data: 6/6/2018 - 7/6/2018 | | |
| Ensaio com a enzima NewProAX | | | | | Fulão 12 | | |
| | | | | | Peso (kg) 4,600 | | |
| Operação | % | Produto | Temp ^a (°C) | Tempo (min) | Quantidade | | Controlo |
| Lavar | 380 | Água | 35 | | 17 | kg | |
| | 0,3 | Ácido Fórmico | | 5' | 0,014 | kg | pH=3,4 |
| | 1 | Decalin FS | | | 0,046 | kg | |
| | 3 | Pluramide F100 | | 120' | 0,138 | Kg | pH=3,7 |
| Despejar banho / Lavar | | | | | | | |
| Recurtir | 100 | Água | 35 | | 4,6 | kg | |
| | 3 | ML58N Super | | 5' | 0,138 | kg | |
| | 1 | Corilene HLG | | 40' | 0,046 | kg | pH=4 |
| Neutralizar | 1 | Sulfito de sódio | | 30' | 0,046 | kg | |
| | 1,5 | Bicarbonato de sódio | | 60' | 0,069 | kg | pH=5,5 |
| | 0,5 | NewProAX | 40 | (noite) | 0,023 | kg | |
| | 1 | Bicarbonato de sódio | | 60' | 0,046 | kg | pH=6,7 (cor azul intenso) |
| Despejar banho/Lavar | | | | | | | |
| Tingir | 100 | Água | 30 | | 4,6 | kg | |
| | 3 | M7Polv | | 5' | 0,138 | kg | |
| | 4 | Castanho SGR | | | 0,184 | kg | |
| | 0,5 | Preto RA | | 60' | 0,023 | kg | A cor atravessou a pele. |
| Engorduramento | 2 | IM-24F | | | 0,092 | kg | |
| | 10 | OLINOL 12MKE | | | 0,460 | kg | |
| | 1 | Corilene HLG | | | 0,046 | kg | |
| | 1 | Decalin FS | | 120' | 0,046 | kg | Cor intensa. |
| | 100 | Água | 50 | 30' | 4,6 | kg | |
| | 3 | Ácido fórmico | | 30' | 0,138 | kg | pH=3,7 (Não esgotou) |
| | 3 | Ácido fórmico | | 60' | 0,138 | kg | pH=3,2/3,3 (Bem esgotado) |
| Despejar banho / Lavar | | | | | | | |
| 1 noite em repouso; Estira (1,4/1,5 na máquina); Pregar (2 dias) ; Amaciar; Bater a seco – 5 horas; Amaciar | | | | | | | |

Anexo E3 – Ensaio com 1% de NewProAX

| ISEP - Dias Ruivo | | | Estudo processo floatter | | | | |
|--|-----|----------------------|--------------------------|-------------|-----------------------------|----|-----------------------------|
| Pele em wet-blue rebaixada a 1,8/2,0 mm | | | | | Data: 10/6/2018 - 11/6/2018 | | |
| Ensaio com a enzima NewProAX | | | | | Fulão 12 | | |
| | | | | | Peso (kg) 4,500 | | |
| Operação | % | Produto | Temp ^a (°C) | Tempo (min) | Quantidade | | Controlo |
| Lavar | 380 | Água | 35 | | 77 | kg | |
| | 0,3 | Ácido Fórmico | | 5' | 0,014 | kg | pH=3,4 |
| | 1 | Decalin FS | | | 0,045 | kg | |
| | 3 | Pluramide F100 | | 120' | 0,135 | Kg | pH=3,7 |
| Despejar banho / Lavar | | | | | | | |
| Recurtir | 100 | Água | 35 | | 4,5 | kg | |
| | 3 | ML58N Super | | 5' | 0,135 | kg | |
| | 1 | Corilene HLG | | 40' | 0,045 | kg | pH=4 |
| Neutralizar | 1 | Sulfito de sódio | | 60' | 0,045 | kg | pH=4,5 |
| | 0,5 | NewProABG | 40 | 240' | 0,023 | kg | |
| | 2,5 | Bicarbonato de sódio | | (noite) | 0,113 | kg | pH=6,7 (corte azul intenso) |
| Despejar banho/Lavar | | | | | | | |
| Tingir | 100 | Água | 30 | | 4,5 | kg | |
| | 3 | M7Polv | | 5' | 0,135 | kg | |
| | 4 | Castanho SGR | | | 0,180 | kg | |
| | 0,5 | Preto RA | | 60' | 0,023 | kg | A cor atravessou a pele. |
| Engorduramento | 2 | IM-24F | | | 0,135 | kg | |
| | 10 | OLINOL 12MKE | | | 0,450 | kg | |
| | 1 | Corilene HLG | | | 0,045 | kg | |
| | 1 | Decalin FS | | 90' | 0,045 | kg | Cor intensa. |
| | 100 | Água | 50 | 30' | 4,5 | kg | |
| | 3 | Ácido fórmico | | 30' | 0,135 | kg | pH=4 (Não esgotou) |
| | 3 | Ácido fórmico | | 60' | 0,135 | kg | pH=3,2/3,3 (Bem esgotado) |
| Despejar banho / Lavar | | | | | | | |
| 1 noite em repouso; Estira (1,4/1,5 na máquina); Pregar (2 dias) ; Amaciar; Bater a seco – 5 horas; Amaciar | | | | | | | |

Anexo F – Ensaio com 0,5% da enzima NewProABG

Neste anexo é apresentado a receita onde foi utilizado 0,5 % de NewProABG.

| ISEP - Dias Ruivo | | | Estudo processo floatter | | | | |
|--|-----|----------------------|---------------------------|----------------|---------------------------|----|---------------------------|
| Pele em wet-blue rebaixada a 1,8/2,0 mm | | | | | Data: 6/6/2018 - 7/6/2018 | | |
| Ensaio com a enzima NewProABG | | | | | Fulão 12 | | |
| | | | | | Peso (kg) 4,600 | | |
| Operação | % | Produto | Temp ^a (°C) | Tempo (min) | Quantidade | | Controlo |
| Lavar | 380 | Água | 35 | | 17 | kg | |
| | 0,3 | Ácido Fórmico | | 5' | 0,014 | kg | pH=3,4 |
| | 1 | Decalin FS | | | 0,046 | kg | |
| | 3 | Pluramide F100 | | 120' | 0,138 | Kg | pH=3,7 |
| Despejar banho / Lavar | | | | | | | |
| Recurtir | 100 | Água | 35 | | 4,6 | kg | |
| | 3 | ML58N Super | | 5' | 0,138 | kg | |
| | 1 | Corilene HLG | | 40' | 0,046 | kg | pH=4 |
| Neutralizar | 1 | Sulfito de sódio | | 30' | 0,046 | kg | |
| | 1,5 | Bicarbonato de sódio | | 60' | 0,069 | kg | pH=5,5 |
| | 0,5 | NewProAX | | (noite) | 0,023 | kg | |
| | 1 | Bicarbonato de sódio | | 60' | 0,046 | kg | pH=6,7 (cor azul intenso) |
| Despejar banho/Lavar | | | | | | | |
| Tingir | 100 | Água | 30 | | 4,6 | kg | |
| | 3 | M7Polv | | 5' | 0,138 | kg | |
| | 4 | Castanho SGR | | | 0,184 | kg | |
| | 0,5 | Preto RA | | 60' | 0,023 | kg | A cor atravessou a pele. |
| Engorduramento | 2 | IM-24F | | | 0,092 | kg | |
| | 10 | OLINOL 12MKE | | | 0,460 | kg | |
| | 1 | Corilene HLG | | | 0,046 | kg | |
| | 1 | Decalin FS | | 120' | 0,046 | kg | Cor intensa. |
| | 100 | Água | 50 | 30' | 4,6 | kg | |
| | 3 | Ácido fórmico | | 30' | 0,138 | kg | pH=3,7 (Não esgotou) |
| | 3 | Ácido fórmico | | 60' | 0,138 | kg | pH=3,2/3,3 (Bem esgotado) |
| Despejar banho / Lavar | | | | | | | |
| 1 noite em repouso; Estira (1,4/1,5 na máquina); Pregar (2 dias) ; Amaciar; Bater a seco – 5 horas; Amaciar | | | | | | | |

Anexo G - Ensaio com a enzima Bemanol RS 325

Neste anexo, está apresentado o ensaio realizado com a receita fornecida pelo responsável técnico da Dias Ruivo.

| ISEP - Dias Ruivo | | | Estudo processo floatter | | |
|---|-----|-----------------------|---------------------------|----------------|---------------------------|
| Pele em wet-blue rebaixada a 1,8/2,0 mm | | | 12/6/2018 - 13/6/2018 | | |
| Ensaio com a enzima Bemanol RS 325 | | | 12 | | |
| | | | 4,900 | | |
| Operação | % | Produto | Temp ^a (°C) | Tempo (min) | Controlo |
| Lavar | 380 | Água | 35 | | |
| | 1 | Decalin FS | | 90' | |
| Despejar banho / Lavar | | | | | |
| Neutralizar | 100 | Água | 35 | | |
| | 1 | Plasil AB-F | | 10' | |
| | 2 | Formiato de Sódio | | 10' | |
| | 3 | Bicarbonato de amónio | | 240' | pH=6,7 (cor azul intenso) |
| | 3 | Bemanol RS 325 | | | |
| | 3 | M7Polv | | | |
| | 1 | AB-2 | | 240' | pH=6,7 |
| Despejar banho / Lavar a 35°C | | | | | |
| Recurtir | 50 | Água | 35 | | |
| | 2 | WFN SYNEKTAN | | | pH=6 |
| | 0,5 | Ácido Fórmico | | 10' | pH=5 |
| | 2 | WFN SYNEKTAN | | | pH=5 |
| | 0,5 | Ácido Fórmico | | 10' | pH=4/5 |
| | 0,5 | Ácido Fórmico | | 30' | pH=3,6 |
| | 3 | Crómio FM | | 120' | pH=4 |
| Despejar banho / Lavar a 50°C | | | | | |
| Engorduramento | 2 | Morbidan Wa | | | |
| | 3 | AB-2 | | | |
| | 0,3 | Decalin FS | | 20' | |
| | 3 | Morbidan Wa | | | |
| | 3 | AB-2 | | | |
| | 2 | Lecitina Lipsol MSG | | | |
| | 0,3 | Decalin FS | | 60' | |
| | 3 | MD990 | | 30' | |
| | 3 | Basytan MLB (Pó) | | 30' | |
| | 1 | Ácido Fórmico | | 30' | |
| Despejar banho / Lavar a frio | | | | | |
| Tingir | 50 | Água | 30 | | |
| | 1,5 | M7Polv | | 5' | |

| | | | | | |
|--|-----|---------------|--|-----|----------------------------------|
| | 0,3 | Amoníaco | | 10' | |
| | 0,5 | M7Polv | | 5' | |
| | 4 | Castanho SGR | | | |
| | 0,5 | Preto RA | | 90' | A cor atravessou a pele; intensa |
| | 200 | Água | | | |
| | 3 | Ácido fórmico | | 60' | |
| | 1 | Ácido fórmico | | 30' | |
| | 2 | Ácido fórmico | | 60' | pH =3,2/3,3 (esgotado) |
| 1 noite em repouso; Estira (1,4/1,5 na máquina); Pregar (2 dias) ; Amaciar; Bater a seco – 5 horas; Amaciar | | | | | |

Anexo H – Desenvolvimento de um couro vegetal

Neste anexo, estão apresentadas as receitas referentes ao desenvolvimento do couro vegetal.

Anexo H1 - Transformação da 1º pele piquelada em *wet-white*

| ISEP - Dias Ruivo | | | Vegetal batido (curtume) | | | | |
|--|------|----------------------|--------------------------|-------------|------------------|---|----------|
| Pele piquelada dividida em tripa a 2,5 mm | | | | | Data: 14/06/2018 | | |
| Ensaio 1 | | | | | Fulão | | |
| | | | | | Peso (kg) 5,000 | | |
| Operação | % | Produto | Temp ^a (°C) | Tempo (min) | Quantidade | | Controlo |
| Purga ácida | 100 | Salmoura a 6º Bé | 30 | | 5,0 | L | |
| | 0,2 | Busan 30 WB | | | 10,0 | g | |
| | 2 | Corilene HLG | | 15' | 100,0 | g | pH = 2 |
| + | | | | | | | |
| | 0,25 | Bicarbonato de sódio | | 30' | 12,5 | g | pH = 3,6 |
| + | | | | | | | |
| | 0,04 | NewPro ABG | | 30' | 2,0 | g | pH = 3,6 |
| + | | | | | | | |
| Pré-curtir | 3 | Relugan GT50 | | 60' | 150,0 | g | |
| + | | | | | | | |
| | 0,25 | Bicarbonato de sódio | | 30' | 12,5 | g | pH = 5,4 |
| + | | | | | | | |
| Curtir | 10 | Aquitán DSL | | 15' | 500,0 | g | |
| + | | | | | | | |
| | 5 | Extrato Mimosa | | | 250,0 | g | |
| | 5 | Extrato de Tara | | 180' | 250,0 | g | |
| Verificou-se que ao corte os extratos estavam penetrados. | | | | | | | |
| | 100 | Água | 40 | 120' | 5,0 | L | pH = 5,4 |
| Repousa a noite rodando 10' cada hora | | | | | | | |
| No dia seguinte rodar 60' e passar à fase de fixação | | | | | | | |
| Fixar | 0,35 | Acido fórmico | | 30' | 17,5 | g | pH = 4 |
| + | | | | | | | |
| | 0,25 | Acido fórmico | | 60' | 12,5 | g | pH = 3,9 |
| + | | | | | | | |
| | 0,25 | Acido fórmico | | 45' | 12,5 | g | pH = 3,9 |
| + | | | | | | | |
| | 0,25 | Acido fórmico | | 30' | 12,5 | g | pH = 3,7 |
| Descarregar, Repousar em cavalete até dia seguinte, espremer e Rebaixar a 1,4-1,5 mm | | | | | | | |

Anexo H2 – Desenvolvimento do couro vegetal I

| ISEP - Dias Ruivo | | | Vegetal batido (recurtume) | | | | |
|--|-----|----------------------|----------------------------|-------------|------------|------------------|--------------|
| Pele vegetal rebaixada a 1,4 – 1,5 mm | | | | | | Data: 18/06/2018 | |
| Ensaio 2 | | | | | | Fulão | |
| | | | | | | Peso (kg) 4,400 | |
| Operação | % | Produto | Temp ^a (°C) | Tempo (min) | Quantidade | | Controlo |
| Lavar | 300 | Água | 40 | | 13,2 | L | |
| | 0,3 | Ácido Oxálico | | 15' | 0,013 | kg | pH = 3,5 |
| Despejar banho | | | | | | | |
| Neutralizar | 100 | Água | 40 | | 4,4 | L | |
| | 2 | Plasil 2ABF | | | 0,088 | kg | |
| | 0,5 | Bicarbonato de sódio | | 30' | 0,022 | kg | pH = 4,5 |
| + | | | | | | | |
| Recurtir/Tingir | 8 | Aquitán DSL | | | 0,352 | kg | |
| | 3 | AB-2 | | | 0,132 | kg | |
| | 5 | Extrato Tara | | | 0,220 | kg | |
| | 5 | Extrato Mimosa | | 60' | 0,220 | kg | |
| + | | | | | | | |
| | 100 | Água | 50 | | 4,4 | L | |
| | 0,5 | Ácido fórmico | | 30' | 0,022 | kg | pH = 4 |
| + | | | | | | | |
| Engordurar | 2 | IM-24F | | | 0,088 | kg | |
| | 5 | OLINOL 12 MKE | | | 0,220 | kg | |
| | 5 | IM2AB | | | 0,220 | kg | |
| | 2 | Corilene HLG | | 90' | 0,088 | kg | |
| + | | | | | | | |
| | 2 | MD990 | | 45' | 0,088 | kg | |
| + | | | | | | | |
| | 0,5 | Ácido fórmico | | 15' | 0,022 | kg | |
| | 0,5 | Ácido fórmico | | 60' | 0,022 | kg | pH = 4 |
| | 0,5 | Ácido fórmico | | 30' | 0,022 | kg | pH = 3,7 |
| | 0,5 | Ácido fórmico | | 60' | 0,022 | kg | pH = 3,2/3,3 |
| | 0,3 | Relugan GT50 | | 60' | 0,013 | kg | |
| Despejar banho | | | | | | | |
| Lavar | 150 | Água | fria | 3' | 5 | L | |
| Retirar pele, repousa até dia seguinte, espremer e alisar, secagem pregada, amaciar e bater a seco 5 horas | | | | | | | |

Anexo H3 – Transformação da 2º pele piquelada em wet-white

| ISEP - Dias Ruivo | | | Vegetal batido (curtume) | | | | |
|--|------|----------------------|--------------------------|-------------|------------|--|----------|
| Pele piquelada dividida em tripa a 2,5 mm Ensaio 1 | | | | | | Data: 25/06/2018 Fulão Peso (kg) 5,000 | |
| Operação | % | Produto | Temp ^a (°C) | Tempo (min) | Quantidade | | Controlo |
| Purga ácida | 100 | Salmoura a 6º Bé | 30 | | 5,0 | L | |
| | 0,2 | Busan 30 WB | | | 10,0 | g | |
| | 2 | Corilene HLG | | 15' | 100,0 | g | pH = 2 |
| + | | | | | | | |
| | 0,25 | Bicarbonato de sódio | | 30' | 12,5 | g | pH = 3,6 |
| + | | | | | | | |
| | 0,1 | NewProABG | | 30' | 5,0 | g | pH = 3,6 |
| + | | | | | | | |
| Pré-curtir | 3 | Relugan GT50 | | 60' | 150,0 | g | |
| + | | | | | | | |
| | 0,25 | Bicarbonato de sódio | | 30' | 12,5 | g | pH = 5,4 |
| + | | | | | | | |
| Curtir | 3 | M7Polv | | | 500,0 | g | |
| | 5 | Extrato Mimosa | | 15' | 250,0 | g | |
| + | | | | | | | |
| | 5 | Extrato Mimosa | | | 250,0 | g | |
| | 5 | Extrato Quebracho | | | 250,0 | g | |
| | 5 | Extrato de Tara | | 180' | 250,0 | g | |
| Verificou-se que ao corte os extratos estavam penetrados. | | | | | | | |
| | 100 | Água | 40 | 120' | 5,0 | L | pH = 5,4 |
| Repousa a noite rodando 10' cada hora | | | | | | | |
| No dia seguinte rodar 60' e passar à fase de fixação | | | | | | | |
| Fixar | 0,6 | Acido fórmico | | 60' | 30 | g | pH = 4 |
| + | | | | | | | |
| | 0,5 | Acido fórmico | | 60' | 25 | g | pH = 3,7 |
| + | | | | | | | |
| | 0,25 | Acido fórmico | | 30' | 12,5 | g | pH=3,5 |
| Descarregar, Repousar em cavalete até dia seguinte, espremer e Rebaixar a 1,4-1,5 mm | | | | | | | |

Anexo H4 – Desenvolvimento do couro vegetal II

| ISEP - Dias Ruivo | | | Vegetal batido (recurtume) | | | | |
|--|-----|----------------------|----------------------------|-------------|------------|------------------|--------------|
| Pele vegetal rebaixada a 1,4 – 1,5 mm | | | | | | Data: 18/06/2018 | |
| Ensaio 2 | | | | | | Fulão | |
| | | | | | | Peso (kg) 4,790 | |
| Operação | % | Produto | Temp ^a (°C) | Tempo (min) | Quantidade | | Controlo |
| Lavar | 300 | Água | 40 | | 14 | L | |
| | 0,3 | Ácido Oxálico | | 15' | 0,014 | kg | pH = 3 |
| Despejar banho | | | | | | | |
| Neutralizar | 100 | Água | 40 | | 4,8 | L | |
| | 2 | Plasil 2ABF | | | 0,096 | kg | |
| | 0,5 | Bicarbonato de sódio | | 30' | 0,024 | kg | pH = 5 |
| + | | | | | | | |
| Recurtir/Tingir | 8 | Aquitán DSL | | | 0,383 | kg | |
| | 3 | AB-2 | | | 0,144 | kg | |
| | 5 | Extrato Tara | | | 0,240 | kg | |
| | 5 | Extrato Mimosa | | 60' | 0,240 | kg | |
| + | | | | | | | |
| | 100 | Água | 50 | | 4,8 | L | |
| | 0,5 | Ácido fórmico | | 30' | 0,024 | kg | pH = 4 |
| + | | | | | | | |
| Engordurar | 2 | IM-24F | | | 0,096 | kg | |
| | 8 | OLINOL 12 MKE | | | 0,383 | kg | |
| | 6 | IM2AB | | | 0,287 | kg | |
| | 3 | Corilene HLG | | 90' | 0,144 | kg | |
| + | | | | | | | |
| | 2 | MD990 | | 45' | 0,096 | kg | |
| + | | | | | | | |
| | 0,5 | Ácido fórmico | | 15' | 0,024 | kg | |
| | 0,5 | Ácido fórmico | | 60' | 0,024 | kg | pH = 4 |
| | 0,5 | Ácido fórmico | | 30' | 0,024 | kg | pH = 3,7 |
| | 0,5 | Ácido fórmico | | 60' | 0,024 | kg | pH = 3,2/3,3 |
| | 0,3 | Relugan GT50 | | 60' | 0,024 | kg | |
| Despejar banho | | | | | | | |
| Lavar | 150 | Água | fria | 3' | 7 | L | |
| Retirar pele, repousa até dia seguinte, espremer e alisar, secagem pregada, amaciar e bater a seco 5 horas | | | | | | | |

Anexo I – Valores de referência dos testes físico-mecânicos

Neste anexo, estão apresentados os valores de referência para os testes físico-mecânicos realizados.

para malas (A2A3) CHLOE

| N | TEST | TEST METHOD | |
|---|--|--|---|
| <i>Colour fastness to:</i> | | | |
| 1 | Dry Rubbing (Veslic) | UNI EN ISO 11640 | ≥3/4 after 50 revs |
| 2 | Wet Rubbing (Veslic) | | ≥ 3/4 after 20 revs |
| 3 | Alkaline perspiration | UNI EN ISO 11641 | ≥3 |
| 4 | light(arc xenon light) -XENOTEST | UNI EN ISO 105-B02 | after 24h ≥4 blue scale |
| 5 | Acellarete ageing in climatic chamber with heat and humidity | UNI EN ISO 17228-7B 96 h at 50°C and 90%R.H. | ≥ 3/4 |
| 6 | PVC Migration | UNI EN ISO 15701 | ≥4 |
| 7 | Water spotting (evaluation after 30 min/ 16h) | UNI EN ISO 15700 | ≥3/4 after 16h, no swelling |
| <i>Physical/Mechanical Testing</i> | | | |
| 8 | Dry finish adhesion | UNI EN ISO 11644 | ≥3 N/10mm |
| 9 | Dry abrasion resistance (Martindale) | UNI EN 13520- 9 Kpa | After 6400 revs no worse them slight abrasion and degradation ≥4 |
| 10 | Tear Strength-single edge tear | UNI EN ISO 3377-1 | ≥ 20 N/mm3 |
| 11 | Dry flexing resistance | UNI EN ISO 5402 | No damage after 20000 cycles |
| 12 | Resistance of Patent Leather Thermosetting test | UNI EN ISO 17232-A | no worse then slight cracking after 3min at 100° C |
| <i>Chemical/Eco-toxicological testing</i> | | | |
| 13 | Determination of Ph of aqueous extract and ΔpH | UNI EN ISO 4045 | pH ≥3,5 ΔpH≤0,7 |
| 14 | Free Formaldehyde | UNI EN ISO 17226-1 (HPLC method) | infant < 16mg/Kg adult< 75mg/kg |
| 15 | Banned Aromatic Amines (24) derivated from azo dyes | UNI EN ISO 17234-1 4-aminoazobenzene UNI EN ISO 17234-2 | n.24 aromatic Amines not detected(limit 30 mg/Kg) |
| 16 | Chromium VI soluble | UNI EN ISO 17075 | Not detected (limit 3 mg/Kg) |
| 17 | Chlorinated Phenols (PCP,TeCP,TCP) | UNI EN ISO 17070 | None dected (limit 0,5 mg/Kg) |
| 18 | Heavy Metal total content (LEAD; CADMIUM) | UNI EN ISO 17072-2 | Lead<90 mg/Kg / Cadmiun < 75mg/Kg |
| 19 | EN 71 Heavy Metals | UNI EN 71-3 Migration of certain elements (n.8 heavy metals) | Antimony<60 mg/Kg, Arsenic<25 mg/Kg, Barium<1000 mg/Kg, Cadmium<75 mg/Kg, Chromium<60 mg/Kg, Lead<90 mg/Kg, Mercury<60 mg/Kg, Selenium<500 mg/kg |

Test 19 Chrome tanned leather should be accepted (pass).Do not confuse Chromium metal with chromium VI compound

Anexo J – Resultados do CTIC

Neste anexo, estão apresentados os resultados da temperatura de contração do primeiro couro vegetal, do segundo couro vegetal antes e depois do recurtume.

Anexo J1 – Temperatura de Contração do 1º Couro Vegetal



Laboratório

CTIC - Projecto FAMEST

Relatório de Ensaios n.º 2018/04181

Versão: 1 Relatório Definitivo

Tipo de amostra: Pele de animal
 Amostragem: Desconhecida* (amostrado por: Cliente)
 N.º da amostra: 1803937
 Ref.º do cliente: 1º Couro Vegetal após recurtume
 Cor: Bege

Data de recepção: 03-07-2018
 Data início análise: 03-07-2018
 Data fim análise: 05-07-2018

Laboratório de Ensaios Físico-Mecânicos

| Ensaios efectuados / Método(s) de Ensaio | Resultados | Unidades |
|---|------------|----------|
| Temperatura e percentagem de contração Temperatura de contração * TM 17 | 81,0 | °C |

Condicionamento*: ISO 2419:2012 (23°C/50HR) - IULTCS/IUP 1 e IUP 3: 2012 (23°C/50HR)

ISO - International Organization for Standardization; IUP - International Union Physical; IUF - International Union Fastness; TM - Satra Test Method; ASTM - American Society for Testing and Materials; DIN - Deutsches Institut für Normung; VDA - Verband Der Automobilindustrie; M.I. - Método Interno do Laboratório.

Alcanena, 05 de Julho de 2018

Responsável do Laboratório de Ensaios Físico-Mecânicos

P Eng.º Joaquim Manuel Gaião

O original deste relatório apenas é válido com o selo branco.

* - O ensaio assinalado não está incluído no âmbito da acreditação do CTIC. # - O ensaio assinalado foi subcontratado e está acreditado. ## - O ensaio assinalado foi subcontratado e não está acreditado. "< x (LQ)": Resultado considerado inferior ao limite de quantificação (x). "< x (LD)": Resultado considerado inferior ao limite de detecção (x).

Os resultados constantes deste relatório referem-se apenas aos ensaios efectuados sobre as amostras tal qual recebidas no laboratório. É proibida a reprodução, excepto integral, deste relatório sem autorização prévia.
 Mod428/7

CTIC - Centro Tecnológico das Indústrias do Couro
 Apartado 158 - S. Pedro - 2384-909 Alcanena
 Tel 249 889 190 - Fax 249 889 199 - email@ctic.pt

Página 1 de 1

Anexo J2 – Temperatura de Contração do 2º Couro Vegetal antes do Recurtume



Laboratório

CTIC - Projecto FAMEST

Relatório de Ensaios n.º 2018/04180

Versão: 1 Relatório Definitivo

| | | | |
|-------------------|--|----------------------|------------|
| Tipo de amostra: | Pele de animal | Data de recepção: | 03-07-2018 |
| Amostragem: | Desconhecida* (amostrado por: Cliente) | Data início análise: | 03-07-2018 |
| Nº da amostra: | 1803936 | Data fim análise: | 05-07-2018 |
| Ref.ª do cliente: | Couro Vegetal antes Recurtume | | |
| Cor: | Bege | | |

Laboratório de Ensaios Físico-Mecânicos

| Ensaios efectuados / Método(s) de Ensaio | Resultados | Unidades |
|---|------------|----------|
| Temperatura e percentagem de contracção Temperatura de contracção * TM 17 | 83,0 | °C |

Condicionamento*: ISO 2419:2012 (23°C/50HR) - IULTCS/IUP 1 e IUP 3: 2012 (23°C/50HR)

ISO - International Organization for Standardization; IUP - International Union Physical; IUF - International Union Fastness; TM - Satra Test Method; ASTM - American Society for Testing and Materials; DIN - Deutsches Institut für Normung; VDA - Verband Der Automobilindustrie; M.I. - Método Interno do Laboratório.

Alcanena, 05 de Julho de 2018

Responsável do Laboratório de Ensaios Físico-Mecânicos

P Eng.º Joaquim Manuel Gaião

O original deste relatório apenas é válido com o selo branco.

* - O ensaio assinalado não está incluído no âmbito da acreditação do CTIC. # - O ensaio assinalado foi subcontratado e está acreditado. ## - O ensaio assinalado foi subcontratado e não está acreditado. "< x (LQ)": Resultado considerado inferior ao limite de quantificação (x). "< x (LD)": Resultado considerado inferior ao limite de detecção (x).

Os resultados constantes deste relatório referem-se apenas aos ensaios efectuados sobre as amostras tal qual recebidas no laboratório. É proibida a reprodução, excepto integral, deste relatório sem autorização prévia.

Mod428/7

CTIC - Centro Tecnológico das Indústrias do Couro
Apartado 158 - S. Pedro - 2384-909 Alcanena
Tel 249 889 190 - Fax 249 889 199 - email@ctic.pt

Página 1 de 1

Anexo J3 – Temperatura de Contração do 2º Couro Vegetal



Laboratório

CTIC - Projecto FAMEST

Relatório de Ensaios n.º 2018/04182

Versão: 1 Relatório Definitivo

Tipo de amostra: Pele de animal
 Amostragem: Desconhecida* (amostrado por: Cliente)
 Nº da amostra: 1803938
 Ref.^a do cliente: 2º Couro Vegetal após recurtume
 Cor: Bege

Data de recepção: 03-07-2018
 Data início análise: 03-07-2018
 Data fim análise: 05-07-2018

Laboratório de Ensaios Físico-Mecânicos

| Ensaios efectuados / Método(s) de Ensaio | Resultados | Unidades |
|---|------------|----------|
| Temperatura e percentagem de contracção Temperatura de contracção * TM 17 | 82,0 | °C |

Condicionamento*: ISO 2419:2012 (23°C/50HR) - IULTCS/IUP 1 e IUP 3: 2012 (23°C/50HR)

ISO - International Organization for Standardization; IUP - International Union Physical; IUF - International Union Fastness; TM - Satra Test Method; ASTM - American Society for Testing and Materials; DIN - Deutsches Institut für Normung; VDA - Verband Der Automobilindustrie; M.I. - Método Interno do Laboratório.

Alcanena, 05 de Julho de 2018

Responsável do Laboratório de Ensaios Físico-Mecânicos

P Eng.º Joaquim Manuel Gaião

O original deste relatório apenas é válido com o selo branco.

* - O ensaio assinalado não está incluído no âmbito da acreditação do CTIC. # - O ensaio assinalado foi subcontratado e está acreditado. ## - O ensaio assinalado foi subcontratado e não está acreditado. "< x (LQ)": Resultado considerado inferior ao limite de quantificação (x). "< x (LD)": Resultado considerado inferior ao limite de detecção (x).

Os resultados constantes deste relatório referem-se apenas aos ensaios efectuados sobre as amostras tal qual recebidas no laboratório. É proibida a reprodução, excepto integral, deste relatório sem autorização prévia.
Mod428/7

CTIC - Centro Tecnológico das Indústrias do Couro
 Apartado 158 - S. Pedro - 2384-909 Alcanena
 Tel 249 889 190 - Fax 249 889 199 - email@ctic.pt
 Página 1 de 1